

5. FOLGE, 1931, BAND 11, HEFT 7

QC

A613

ANNALEN DER PHYSIK

Gegründet 1799 durch F. A. C. Gren und fort-
geführt durch L. W. Gilbert, J. C. Poggendorff,
G. und E. Wiedemann, P. Drude, W. Wien

Der ganzen Reihe 403. Band

Kuratorium:

F. Paschen M. Planck R. Pohl
A. Sommerfeld M. Wien

Unter Mitwirkung
der Deutschen Physikalischen Gesellschaft
herausgegeben von

E. GRÜNEISEN, Marburg/L.
M. PLANCK, Berlin



LEIPZIG / VERLAG VON JOHANN AMBROSIOUS BARTH

Im Jahre 1931 erscheinen die Bände 8, 9, 10 u. 11 mit je 8 Heften. Der Abonnementspreis beträgt pro Band Rm. 28.— zuzüglich Rm. 1.60 für Porto bei direkter Zusendung für das Inland und Rm. 2.— für das Ausland. Redaktionsschluß am 23. November 1931.

Inhalt

	Seite
H. O. Kneser-Marburg, Die Dispersion hochfrequenter Schallwellen in Kohlensäure. (Mit 9 Figuren)	777
Erik Rudberg-Swarthmore (Pennsylvania), Zur Deutung der Energieverluste mittelschneller Elektronen in Stickstoff und Kohlenmonoxyd. (Mit 3 Figuren)	802
R. Seeliger und R. Hirschert-Greifswald, Über die Elektronentemperaturen in Edelgasen. (Mit 16 Figuren)	817
Otto Beeck und Carlisle Mouzon-Pasadena (Calif.), Über den Einsatz der Ionisation in Edelgasen durch Stoß positiver Alkaliionen. (Mit 4 Figuren)	858
Erwin Breunig-Mannheim, Die spektrale Verteilung der durch Licht hervorgerufenen Dielektrizitätskonstantenänderung des ZnScu-Phosphors an dünnen Schichten. (Mit 6 Figuren) . .	863
W. Hanle-Jena, Untersuchungen über die zirkulare Polarisation der Ramanlinien. I. (Mit 3 Figuren)	885

Die Redaktion der Annalen wird von den auf der Titelseite genannten Herren besorgt. Es wird gebeten, Manuskripte an Herrn Geh.-Rat Prof. Dr. E. Grölneisen, Marburg/L., Mainzer Gasse 33, einzusenden.

Die Redaktion bittet, die Manuskripte **druckfertig** einzuliefern und in den Korrekturen den beim Druck für sie verwendeten Raum nicht zu überschreiten.

Für die Aufnahme von Dissertationen gelten besondere Bedingungen, welche vom Verlag bekanntgegeben werden.

Die Verlagsbuchhandlung liefert 100 **Sonderabdrücke** jeder Arbeit kostenfrei. Falls ausnahmsweise mehr gewünscht werden, so muß dies bei Rücksendung des ersten Korrekturbogens an die Druckerei auf dessen erster Seite bemerkt werden. Alle anderen, die Sonderabdrücke betreffenden Mitteilungen bittet man an die Verlagsbuchhandlung zu richten.

Mitglieder der Deutschen Physikalischen Gesellschaft können die Annalen zu einem Vorzugspreis beziehen.

Anderweitiger **Abdruck** der für die Annalen bestimmten Abhandlungen oder Übersetzung derselben innerhalb der gesetzlichen Schutzfrist ist nur mit Genehmigung der Redaktion und Verlagsbuchhandlung gestattet.

Den zur Veröffentlichung eingereichten Abhandlungen ist die Mitteilung beizufügen, daß eine Publikation an anderer Stelle nicht erfolgt ist.

Die **Zeichnungen** sind in möglichst sorgfältiger Ausführung den Abhandlungen auf besonderen Blättern beizulegen (nicht in das Manuskript selbst einzuzeichnen). Da die Figuren fortan möglichst in den Text eingefügt werden sollen, ist die Stelle des Manuskriptes genau anzugeben, wo sie hingehören.

Bei den **Zitaten** wolle man die Abkürzungen der Zeitschriftentitel nach dem Verzeichnis wählen, welches jedem Jahrgang der „Physikalischen Berichte“ vorangestellt ist.

A

5.

Ap
B.
§

Gr
or
es
so
sti
da
E
un
Da
zü
ho
Ve
W
ge
de
su

Be
fü

ANNALEN DER PHYSIK

5. FOLGE, 1931, BAND 11, HEFT 7

Die Dispersion hochfrequenter Schallwellen in Kohlensäure¹⁾

Von H. O. Kneser

(Mit 9 Figuren)

Inhalt: A. Experimente; § 1. Vorgeschichte; § 2. Methode und Apparatur; § 3. Fehlerquellen und Meßgenauigkeit; § 4. Ergebnisse. — B. Vergleich von Theorie und Experiment; § 1. Die Dispersionskurve; § 2. Die Lebensdauer der molekularen Schwingungsenergie.

A. Experimente

§ 1. Vorgeschichte

Bis vor wenigen Jahren bot das Überschreiten der oberen Grenze des Hörbereiches der akustischen Forschung außerordentliche Schwierigkeiten. Für höhere Frequenzen mangelte es nicht nur an geeigneten Schallquellen, sondern ganz besonders an Nachweismethoden.²⁾ Diese Schwierigkeiten existieren nicht mehr seit Langevins weittragender Entdeckung, daß Stücke kristallinen Quarzes vermöge des piezoelektrischen Effektes und mittels geeigneter elektrischer Schaltungen in ungedämpfte mechanische Schwingungen versetzt werden können. Damit ist eine Schallquelle von großer Intensität und vorzüglicher Konstanz gegeben, und gleichzeitig eine Möglichkeit, hochfrequente Schallwellen nachzuweisen, da mit den modernen Verstärkungsmethoden umgekehrt auch die sehr geringen Wechselspannungen, die beim Auftreffen einer Schallwelle auf geeignetes piezoelektrisches Material auftreten, gemessen werden können. Frequenzen bis zu 10^6 Hz sind damit der Messung zugänglich geworden.

1) Marburger Habilitationsschrift; Teil II.

2) Immerhin konnte E. Dieckmann mittels Poulsenbogen und Beugungsgitter recht genaue Schallgeschwindigkeitsmessungen durchführen (Ann. d. Phys. 27. S. 1066. 1908).

Seitdem ist eine beträchtliche Zahl experimentell-akustischer Untersuchungen entstanden. Speziell die Messungen der Schallgeschwindigkeit hatten zum Ziel, zu prüfen, ob die Frequenzunabhängigkeit, die man im Hörbereich beobachtet, auch im neu erschlossenen Frequenzgebiet erhalten bleibt. Dies bestätigte sich in der Tat bei Luft, Sauerstoff und Wasserdampf.¹⁾ Nur in gasförmiger Kohlensäure fand Pierce²⁾ einen geringen Anstieg der Schallgeschwindigkeit nach hohen Frequenzen. Die Messungen wurden jedoch nur mit drei Frequenzen unterhalb von $3,5 \cdot 10^5$ Hz durchgeführt und vom Verfasser selbst als der Nachprüfung bedürftig bezeichnet, da die Abweichungen kaum die Meßfehlergrenze überschritten.

Die vorliegende Arbeit, die mit einer anderen Zielsetzung begonnen wurde, erbringt den Nachweis, daß in Kohlensäure die Schallgeschwindigkeit in sehr charakteristischer Weise von der Frequenz abhängt. Die Resultate sind in guter Übereinstimmung mit der vorstehend entwickelten Theorie.

§ 2. Methode und Apparatur

Die Schallgeschwindigkeitsmessungen, über die hier berichtet werden soll, wurden — wie alle übrigen erwähnten — mit der Pierceschen Methode ausgeführt.³⁾ Es handelt sich dabei um eine indirekte Bestimmung aus Frequenz und Wellenlänge, wobei die letztere durch ein dem klassischen Kundtschen Verfahren verwandtes ermittelt wird: Man läßt die Schallquelle auf eine Gasschicht veränderlicher Dicke einwirken und bestimmt die Schichtdicken, bei denen Resonanz der Gasmasse eintritt; die Differenz zweier benachbarter gibt die halbe Schallwellenlänge an.

Die Schwierigkeit, die Resonanz der Gasmasse nachzuweisen löst das Piercesche Verfahren in höchst eleganter Weise: Es wird der Anodenstrom des elektrischen Stromkreises, der die Piezoquarزشwingung unterhält, gemessen; seine Stärke ist von

1) G. E. Thompson, *Phys. Rev.* **36**. S. 77. 1930; W. H. Pilemeyer, *Phys. Rev.* **36**. S. 1005. 1930, hier auch Messungen der Schallgeschwindigkeit in Kohlensäure-Luftgemischen; C. D. Reid, *Phys. Rev.* **35**. S. 814. 1930.

2) G. W. Pierce, *Proc. Amer. Acad.* **60**. S. 271. 1925.

der dem Quarz entzogenen akustischen Energie abhängig und nimmt beim Eintreten akustischer Resonanz Maximalwerte an.

In praxi verfährt man folgendermaßen: Der schallemitierenden Fläche des Quarzes stellt man als Begrenzung der resonierenden Gasschicht eine glatte, starre reflektierende Ebene parallel gegenüber, die in Richtung ihrer Normalen genau meßbar verschoben wird. Unter günstigen Umständen können Hunderte von Strommaximis bzw. Resonanzstellen durchlaufen werden. Man mißt die zugehörigen Reflektorstellungen, wobei die gesamte Entfernung vom Quarz bis zum Reflektor nicht bekannt zu sein braucht, und bestimmt den Abstand zweier benachbarter durch geeignete Mittelwertbildung über ein möglichst großes Intervall.

a) Die Quarze, die zur Verwendung kamen, — insgesamt sieben — besitzen zusammen zehn akustisch verwertbare Eigenfrequenzen. Mit Ausnahme eines kreisscheibenförmigen (Nr. 3) sind sie sämtlich von rechtwinklig-parallelepipedischer Gestalt.¹⁾ Ihre Abmessungen gibt Tab. 1 an, und zwar a in der Emissions-

Tabelle 1
Abmessungen und Frequenzen der Quarze

	a [mm]	b [mm]	c [mm]	ν [10 ³ Hz]
1 a	—	—	—	60,93
1 b	40,5	3,68	13,50	65,66
2	{ 19,9 20,0 }		20,0	105,83
				114,58
3	5,99	31,1		326,0
				352,3
4	4,74	19,86	19,98	606,2
5	3,68	18,82	19,97	787,7
6	1,73	19,28	19,36	1167,8
7	1,96	19,94	19,92	1480,0

und Beobachtungsrichtung und c in Richtung der optischen Achse. Nr. 1 b ist durch Abschleifen von Nr. 1 a entstanden; vorher waren die Maße nicht festgestellt worden.

1) Sie wurden von der Firma D. S. Löwe-Radio A.-G. Berlin bezogen, der der Verf. für weitgehendes Entgegenkommen zu Dank verpflichtet ist.

Die Quarze werden zwischen Messingelektroden montiert, deren zwei verwendete Typen in Fig. 1 *A* und *B* skizziert sind. Beim ersteren liegt die Emissionsrichtung (durch Pfeile gekennzeichnet) senkrecht, beim letzteren parallel zum elektrischen Feld. Die Emission wurde stets in vertikaler Richtung beobachtet. Für die Quarze Nr. 1 und 2 und ausnahmsweise Nr. 6 wurde Typ *A*, für Nr. 4–7 Typ *B* verwendet; größere Elektroden dieses Typs wurden auch für Nr. 3 und ausnahmsweise

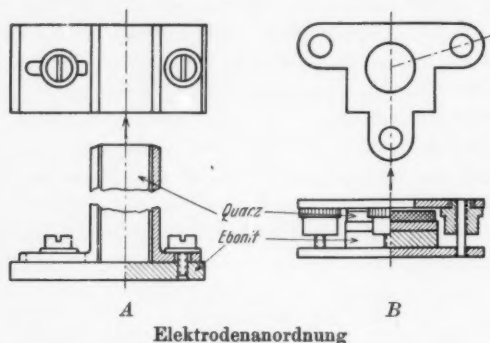


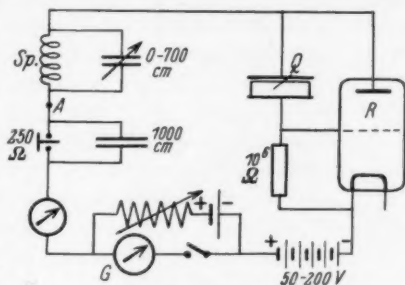
Fig. 1

Nr. 1 benützt. Ein Einfluß der Elektrodenanordnung, die weitgehend und in verschiedener Hinsicht variiert wurde, (insbesondere wurde Lochweite, Abstand und Oberflächengestalt der Deckelektrode von *B* verändert) war nicht festzustellen. Der Abstand zwischen Elektrode und Quarz betrug einige Zehntel mm.

b) Für die elektrische Anordnung erwies sich mit geringen Abänderungen die von Pierce (a. a. O.) angegebene Schaltung¹⁾ als die geeignetste (Fig. 2). *R* ist eine Telefunktöhre (RE134), *G* ein Nadirzeigergalvanometer in Kompensationsschaltung, das die Schwankungen des Anodenstroms mißt, mit einer Empfindlichkeit von $3 \cdot 10^{-7}$ Amp. pro Skt. und einer Einstelldauer von etwa 1 Sek. Die Eigenfrequenz des aus der Spule *Sp* und dem variablen Kondensator gebildeten Schwingungskreises darf

1) Es handelt sich um eine Oszillatorschaltung, bei welcher der Quarz allein das schwingungsfähige System bildet und die Frequenz bestimmt.

sich von der Frequenz des Quarzes (Q) nicht allzusehr unterscheiden. Dieser liegt im allgemeinen zwischen Gitter und Anode der Röhre; nur die Quarze Nr. 1 und Nr. 2 werden zwischen Gitter und Punkt A (Fig. 2) angelegt. In dieser Schaltung kann auch bei einigen der anderen Quarze eine tiefere als die in Tab. 1 angegebene Eigenfrequenz angeregt werden, die aber meist nicht akustisch verwertbar ist.



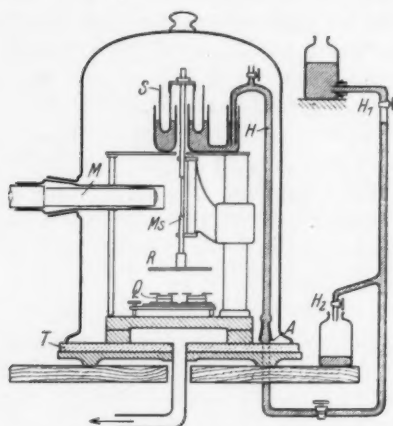
Schaltung der Quarze

Fig. 2

Die Schwankungsamplituden des Anodenstromes variieren in weiten Grenzen. Bei extrem starker Anregung kann dem Quarz so viel Energie entzogen werden, daß die Schwingung aussetzt. Der Anodenstrom wächst dann kurz vor Erreichen der Resonanzstelle sprunghaft auf das drei- bis zehnfache an, nämlich auf den dem schwingungslosen Zustand entsprechenden Wert, um nach Überschreiten der Resonanzstelle wieder zurückzufallen; unter diesen Umständen ist eine präzise Messung nicht durchzuführen. Die kleinsten zur Ausmessung verwertbaren Schwankungen andererseits betragen etwa 1 Galvanometerskalenteil, d. i. rund $\frac{1}{100}$ Proz. des ganzen Anodenstroms.

c) Die Messung der Schallwellenlänge erfolgte mit Hilfe eines Zeiss'schen Tiefentasters, an dessen Maßstab Ms (Fig. 3) unten in horizontaler Lage der Reflektor R , eine kreisförmige, eben geschliffene Aluminiumscheibe von 9,5 cm Durchmesser, angebracht war. Diese Größe erlaubte, gleichzeitig drei bis vier Quarze (Q) aufzustellen, deren obere Flächen mittels zweier Stellschrauben der Reflektorebene parallel gemacht wurde. Der ganze Apparat steht auf einem Rezipiententeller T und kann durch eine Glasglocke, die auch das Ablesemikroskop M trägt, gasdicht abgeschlossen werden. Möglichst nahe an den Quarzen und dem Reflektor ist ein Thermometer ($\frac{1}{8}$ Gradteilung) von außen ablesbar angebracht.

Der Reflektor wird mit Hilfe eines doppelzylindrischen Quecksilberschwimmers *S* gehoben und gesenkt, das Quecksilber durch das Heberrohr *H*, das ebenso wie die elektrischen



Schallmeßapparat

Fig. 3

Leitungen den Teiler bei *A* durchsetzt und dort eingekittet ist, zu- und abgelassen. Öffnung des Hahnes *H*₁ bewirkt Hebung, des Hahnes *H*₂ Senkung des Reflektors. Dies Verfahren hat vor dem üblichen, bei dem der Reflektor vermittelt

einer Mikrometerschraube betätigt wird, bemerkenswerte Vorzüge: Es wird ein vakuumdichtes Gewinde bzw. eine Stopfbüchse vermieden; ein toter Gang kann nicht auf-

treten; die Verschiebegeschwindigkeit kann mühelos in weiten Grenzen variiert werden.

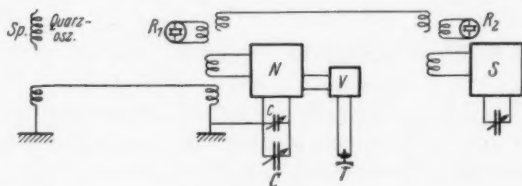
Tabelle 2

Schallwellenlängen und Meßbereiche

Nr. des Quarzes	Kohlensäure		Argon	
	$\lambda/2$ [mm]	Resonanzordnung	$\lambda/2$ [mm]	Resonanzordnung
1 a	2,0	2—22	2,4	3—20
1 b	1,8		2,1	
2	1,23	10—45	1,47	10—35
	1,18	10—35	1,41	10—27
3	0,43	15—40	0,49	10—90
	0,42	10—25	0,48	10—35
4	0,23	30—100	0,26	20—170
5	0,17	30—140	0,19	30—200
6	0,11	30—80	0,13	30—100
7	0,09	40—170	0,10	30—300

Zur Messung wird der Quecksilberzu- oder -abfluß so weit geöffnet, daß der Zeiger des Galvanometers langsam wandert, und wird in dem Moment gesperrt, wo der Ausschlag das Maximum erreicht; die Reflektorstellung wird an der in $\frac{1}{8}$ mm geteilten Skala des Tiefentasters abgelesen ($\frac{1}{100}$ mm geschätzt), darauf der Reflektor weiter verschoben usf. durch die ganze Meßstrecke hindurch. Diese beträgt 4,5 cm, konnte aber in manchen Fällen, besonders in Kohlensäure, nicht voll ausgenützt werden, da bei großen Reflektorabständen infolge der Schallabsorption die Stromschwankungen zu klein werden, um mit Sicherheit erkannt werden zu können. Tab. 2 gibt Auskunft über die Größenordnung der halben Schallwellenlänge und die Nummern der Resonanzstellen, über welche etwa die Meßreihen erstreckt werden können.

d) Zur Messung der Frequenz der Quarzschwingung wurde ein elektrischer Wellenmesser zusammengestellt in Gestalt eines Normalsenders N (Fig. 4), dessen elektrische Wellenlänge durch



Frequenzmesser

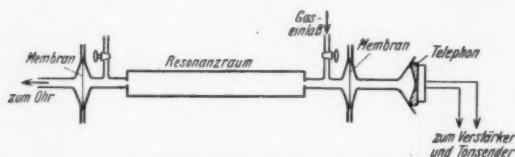
Fig. 4

Variation der Kapazität C (Normal-Luft-Kondensatoren) zwischen 160 und 230 m verändert und mit Hilfe einer Eichkurve aus der Einstellung des Kondensators ermittelt werden konnte. In diesen Bereich fielen immer mehrere, mindestens vier Kombinationsfrequenzen zwischen der Schwingung des Quarzoszillators (Spule Sp ; vgl. auch Fig. 2) und der des Normalsenders, die mittels Verstärker V und Telefon T abgehört wurden. Geeicht wurde der Normalsender an den Oberfrequenzen eines dritten Senders S , dessen Frequenz dauernd konstant gehalten und mit einem Leuchtquarzresonator R_2 (100,74 m Wellenlänge) kontrolliert wurde. Außerdem wurde mit

Hilfe eines anderen Leuchtquarzes R_1 (120,15 m) die „Nullfrequenz“ des Normalsenders bei abgeschalteten Normal-kondensatoren C durch Variieren von c eingestellt.

Die Frequenzmessung vollzieht sich also folgendermaßen: zunächst wird bei abgeschaltetem C die Frequenz von N durch Variieren von c auf den Nullwert gebracht, bei welchem R_1 aufleuchtet; dann wird C zugeschaltet, S in Betrieb gesetzt, wobei R_2 aufleuchtet. Danach wird N vermittelst C so eingestellt, daß eine Kombinationsfrequenz zwischen N und S hörbar wird, und die Einstellung von C auf das Tonminimum mit dem betreffenden Punkt der Eichkurve verglichen; stellt sich bei dieser zweifachen Kontrolle Übereinstimmung heraus, so können nunmehr die Kombinationsfrequenzen zwischen N und der Quarzschwingung abgehört und aus der Eichkurve ermittelt werden.

e) Die Messung der Schallgeschwindigkeit bei hörbaren Frequenzen geschah nach der von Thiesen¹⁾ erstmalig verwendeten, von Grüneisen und Merkel²⁾ ausgebauten Methode,



Schallmeßapparatur für Hörfrequenzen

Fig. 5

bei welcher die Resonanzfrequenzen eines mit dem zu untersuchenden Gas gefüllten Hohlraumes bestimmt werden (Fig. 5). Beschränkt man sich, wie im vorliegenden Fall, auf Relativmessungen, so hat man nur die Frequenzen des Tonsenders zu bestimmen, bei denen der abgehörte Ton maximale Lautstärke besitzt. Das Verhältnis zueinander gehöriger Resonanzfrequenzen bei verschiedener Füllung ist gleich dem der Schallgeschwindigkeiten.

Der hier verwendete Tonsender war nach dem Muster des von Grüneisen und Merkel³⁾ angegebenen zusammen-

1) M. Tiesen, Ann. d. Phys. 24. S. 401. 1907; 25. S. 506. 1908.

2) E. Grüneisen u. E. Merkel, Ann. d. Phys. 66. S. 344. 1921.

3) E. Grüneisen u. E. Merkel, Ztschr. f. Phys. 2. S. 277. 1920.

gestellt und geeicht. Das Resonanzrohr¹⁾ war so bemessen, daß bei Füllung mit Luft, Argon oder Kohlensäure etwa 10 Resonanzfrequenzen im Frequenzbereich des Tonsenders abgehört werden konnten.

f) Die Darstellung der Kohlensäure erfolgte im Kippischen Apparat aus Marmor und Salzsäure. Das Gas wurde durch Waschflaschen mit konzentrierter Schwefelsäure und durch eine in Kohlensäureschnee-Äthermischung tauchende Kühlvorlage, in die vorher auf $\frac{1}{10}$ mm oder geringeren Quecksilberdruck evakuierte Apparatur geleitet. Einer Stahlflasche entnommen und ebenso vorbehandelt wurde das Argon, das nach Angabe der Hersteller²⁾ 1,7 Proz. Stickstoff enthält. Soweit Luft zur Verwendung kam, wurde sie in Waschflaschen mit konzentrierter Schwefelsäure und Kalilauge von Feuchtigkeit und Kohlensäure befreit.

Die Messung der niederfrequenten Schallgeschwindigkeit geschah gewöhnlich im Anschluß an eine Reihe von Messungen mit Hochfrequenz. Dabei wurde das Gas aus der Hochfrequenzapparatur (Fig. 3) in das vorher evakuierte Resonanzrohr gesaugt, so daß gleiche Zusammensetzung der Füllungen gewährleistet war.

§ 3. Fehlerquellen und Meßgenauigkeit

Bei der Messung der Schallwellenlänge wurden stets 6 bis 10 aufeinanderfolgende Resonanzstellen beobachtet und notiert, darauf eine größere Anzahl überschlagen, wiederum 6—10 aufeinanderfolgende gemessen usw. Nach Durchlaufen der ganzen Meßstrecke wird die gleiche Meßreihe in umgekehrter Reihenfolge wiederholt. Anfangs, in der Mitte und am Ende wird Temperatur (T) und Frequenz (ν) gemessen.³⁾

1) Es handelt sich um das von Grüneisen und Goens (Ann. d. Phys. 72. S. 193. 1923) benützte und mit *G III* bezeichnete Glasrohr, das dem Verf. freundlichst zur Verfügung gestellt wurde.

2) Die Gesellschaft für Lindes Eismaschinen, Höllriegelskreuth, stellte in bekannter großzügiger Weise die gesamte verwendete Argonmenge kostenlos zur Verfügung.

3) Die Frequenz der Quarze erwies sich als unabhängig von der Reflektorstellung; selbst wenn die Resonanz so stark ist, daß die Schwingung aussetzt, erlischt der Kombinationston ohne Änderung der Tonhöhe. Dagegen hat die Anordnung der Elektronen unter Umständen sehr merklichen Einfluß auf die Frequenz.

Tabelle 3

Beispiel einer Messung der Schallwellenlänge in CO₂

Nr. der Reso- nanz- stelle	30. 7. 30		Mittel- werte	37 $\lambda/2$	$\lambda/2$
	18 ⁰⁰ h	18 ⁴⁰ h			
	$T = 19,4^\circ\text{C}$ $\nu = 787,7 \text{ kHz}$ mm	$T = 19,7^\circ\text{C}$ $\nu = 787,6 \text{ kHz}$ mm			
117	16,41	16,50	16,45 ₅		
116	20	32	26		
115	06	16	11		
114	15,88	15,96	15,92		
113	70	80	75		
112	53	60	56 ₅	6,53	
111	37	43	40	49 ₈	
110	17	29	23	54	
109	14,99	07	03	52	$^{1/}_{37} (6,522 \pm 0,005)$
108	82	14,89	14,85 ₅	52 ₅	$= 176,2_7 \pm 0,1_4 \mu$
				51	
71	9,90	9,95	9,92 ₅	52 ₅	
70	73	80	76 ₅	54	
69	54	60	57	59	
68	38	42	40	53 ₅	
67	20	25	22 ₅		
66	03	08	05 ₈		
65	8,86	8,89	8,87 ₅	6,51 ₅	
64	67	71	69	54 ₅	
63	49	55	53	51 ₅	
62	32	36	32	53 ₅	$^{1/}_{37} (6,528_5 \pm 0,004)$
				53	$= 176,4_2 \pm 0,1_1 \mu$
34	3,39	3,43	3,41	54	
33	20	24	22	53 ₅	
32	04	07	05 ₅	52	
31	2,85	2,88	2,86 ₅	54	
30	68	71	69 ₅	51	
29	50	53	51 ₅		
28	32	36	34		
27	16	18	17		
26	1,98	2,00	1,99		
25	80	1,83	81 ₅		

$T = 19,6^\circ\text{C}$
 $\nu = 787,5 \text{ kHz}$

Tab. 3 zeigt ein Beispiel einer solchen Meßreihe in Kohlen-
säure. Die erste Spalte gibt die Nummer der Resonanzstelle
an; der Wert 25 wurde geschätzt aus dem Abstand zwischen
Quarz und Reflektor in dieser Stellung (etwa $4\frac{1}{2}$ mm). Die
Galvanometeraussschläge nehmen mit wachsendem Reflektor-
abstand von über 200 bis auf 1,5 Skalenteile ab. Die schein-

bare Abweichung der Resonanzstellen beim Hin- und Rückgang rührt davon her, daß man nicht eigentlich das Erreichen, sondern nur das Überschreiten des Strommaximums am Galvanometer konstantieren kann. Diese Abweichungen werden mit wachsendem Reflektorabstand größer, weil sich die Maxima mehr und mehr verflachen. Durch Bildung des arithmetischen Mittels zweier zusammengehöriger Maxima (Spalte 4) wird der Einfluß dieses Fehlers beseitigt. In Spalte 5 ist die Differenz der 117. gegen die 71. Resonanzstelle, der 116. gegen die 70. usw. angegeben; ferner die Differenz der 71. gegen die 34., der 70. gegen die 33. usw. Die 6. Spalte enthält die Mittelwerte der halben Schallwellenlänge, wie sie sich aus dem ersten und zweiten Abschnitt der Meßreihe ergeben, und den mittleren Fehler.¹⁾

Häufig findet man den Mittelwert für ν bei großen Reflektorabständen niedriger als den bei kleinen, und zwar um einen Betrag, der nicht selten den mittleren Fehler erheblich überschreitet, so daß man den Eindruck gewinnt, als seien die Resonanzstellen nicht äquidistant, sondern bei Resonanzen hoher Ordnung näher benachbart als bei niedriger.²⁾ Ein stichhaltiger Grund für diese scheinbare Nichtäquidistanz läßt sich zur Zeit noch nicht angeben.³⁾ Es muß jedoch bemerkt werden, daß gerade bei sehr langsam und sorgfältig durchgeführten Meßreihen ein regelmäßiger Gang der Mittelwerte nicht zu bemerken ist, sondern nur eine anscheinend regellose Streuung um den gemeinsamen Mittelwert.

Die Genauigkeit der Frequenzmessung gibt beispielsweise Tab. 4 wieder. In der ersten Spalte sind die Frequenzen des Normalsenders (in m elektrischer Wellenlänge) verzeichnet, bei denen ein Kombinationston von verschwindender Frequenz auftrat, in der 3. die daraus durch Multiplikation mit dem in Spalte 2 angegebenen ganzzahligen Bruch berechnete Frequenz des Quarzoszillators (Nr. 3 der Tab. 1). Der mittlere Fehler

1) Vgl. F. Kohlrausch, Lehrb. d. prakt. Physik, S. 3.

2) Hiermit glaubt auch C. D. Reid (a. a. O.) die Anomalien, die sich aus Pierces Messungen ergaben, erklären zu können.

3) Der Verf. hofft, mit Hilfe einer selbstregistrierenden Apparatur, welche lückenlose Reihen von Strommaximis aufzuzeichnen gestattet, diesen Befund klären zu können.

Tabelle 4
Beispiel einer Frequenzbestimmung

$l_N [m]$		$l_0 [m]$
167,17	11 : 2	919,43
172,42	16 : 3	,57
183,96	5 : 1	,80
197,03	14 : 3	,48
204,33	9 : 2	,53
212,20	13 : 3	,53
216,29	17 : 4	,22
229,84	4 : 1	,36

Mittelwert: $919,49 \pm 0,06$

$$\nu = \frac{c}{l_0} = \frac{2,9980 \cdot 10^{10}}{91949 \pm 6} = 326,05 \pm 0,02 \text{ KHz.}$$

des Mittelwerts darf allerdings nicht als Maß der Genauigkeit der Frequenzmessung angesprochen werden, da durch ungenaue Einstellung auf den als Frequenznormal dienenden Leuchtquarz die ganze Frequenzskala verschoben wird. Bei der außerordentlichen Resonanzschärfe der Leuchtquarze und der großen Empfindlichkeit des Frequenzvergleiches mittels Kombinations-tönen ist jedoch die Genauigkeit der Frequenzmessung mit insgesamt $\pm 0,5$ Promille zweifellos nicht zu hoch veranschlagt.

Die Schallgeschwindigkeitsmessung kann ferner dadurch gefälscht werden, daß bei einzelnen Quarzen die elektrisch gemessene Frequenz nicht exakt mit der mechanischen, also derjenigen der Schallwelle, übereinstimmt.¹⁾ So ergab sich bei einem der verwendeten Quarze (Nr. 6) in allen untersuchten Gasen (Ar, N₂, CO₂, Luft) die Schallgeschwindigkeit um etwa 1 Proz. höher als bei Quarzen von benachbarten Frequenzen. Obwohl es sich hierbei fraglos nur um einen seltenen Ausnahmefall handelt (Quarz Nr. 6 fällt auch in anderer Hinsicht auffällig aus der Reihe der anderen heraus; vgl. Tab. 1 u. 2), so werden im folgenden für die theoretische Auswertung der Resultate doch nur Messungen der Schallgeschwindigkeit — genau genommen der Schallwellenlänge — in Kohlensäure

1) Auf die mutmaßliche Ursache dieser Erscheinung (Überlagerung zweier Grundschwingungen des Quarzes) wird an anderer Stelle näher eingegangen werden.

relativ zu derjenigen im Argon herangezogen werden, deren Quotient ja von der Frequenz unabhängig ist.

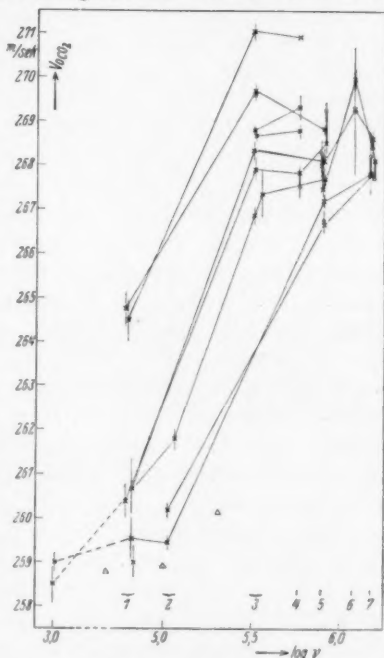
Ein erheblicher Fehler kann natürlich durch Verunreinigung des Füllgases verursacht werden. Da hier aber nur der Vergleich der Schallgeschwindigkeiten bei verschiedenen Frequenzen interessiert, und da stets Meßreihen mit mehreren Frequenzen mit der gleichen Gasfüllung angestellt wurden, so sind mindestens die so erhaltenen Schallgeschwindigkeitswerte exakt aufeinander beziehbar.

§ 4. Ergebnisse

Die Resultate der Schallgeschwindigkeitsmessungen in Kohlensäure sind in Fig. 6 niedergelegt. Es ist V_0 , die auf 0°C reduzierte Schallgeschwindigkeit¹⁾, als Funktion des Logarithmus der Frequenz (ν) aufgetragen.

Zur Figur ist zu bemerken:

Jeder Meßpunkt ist durch Mittelwertbildung über 30—40 Einzelablesungen gewonnen; war eine hinreichende Zahl von Resonanzstellen beobachtbar, so wurden zwei oder mehr aneinander



Schallgeschwindigkeit in CO_2
als Funktion der Frequenz
Fig. 6

$$1) \quad V_0 = 2 \cdot \frac{\lambda}{2} \cdot \nu \left(1 + \frac{1}{273} T \right)^{-\frac{1}{2}}.$$

Wegen der Abweichung der Kohlensäure vom idealen Gas bedingt die Anwendung dieser Formel einen Fehler, der aber nicht größer als 1,3 Promille ist. Für den Vergleich der Schallgeschwindigkeit bei verschiedenen Frequenzen ist er belanglos.

grenzende Abschnitte der Meßstrecke in der oben beschriebenen Art getrennt ausgewertet. Die Kreise bezeichnen Werte, die aus Messungen bei kleineren, die Kreuze solche, die aus Messungen bei größerem Abstand zwischen Quarz und Reflektor hervorgegangen sind. Die letzteren sind vielleicht etwas höher zu bewerten, da sich ein eventuell vorhandener Einfluß der Elektroden bei ihnen weniger bemerkbar machen würde. Der mittlere Fehler ist jeweils durch einen Vertikalstrich entsprechender Länge angedeutet. Die gebrochenen Linienzüge verbinden Punkte, die aus Meßreihen ein und derselben Gasfüllung hervorgegangen sind, bei denen also ein Fehler infolge verschieden starker Verunreinigung nicht zu befürchten ist. Punkte gleicher Frequenz sind zum Teil der Übersichtlichkeit wegen mit etwas verschiedenen Abszissen eingetragen. Am unteren Rand der Figur sind die Nummern der betreffenden Quarze verzeichnet. Die Messungen im hörbaren Frequenzgebiet sind mit $\log \nu = 3$ eingetragen; sie sind durch Vergleich mit der Schallgeschwindigkeit in Luft [$331,6 \text{ m/sec}^1$] gewonnen. Die drei von Pierce gemessenen Werte sind mit Δ eingezeichnet. Die mit dem Quarz Nr. 6 erzielten Meßpunkte zeigen die bereits erwähnte auffallende Abweichung von den Nachbarpunkten, welcher höchstwahrscheinlich keine Realität beizumessen ist.

In einigen Fällen wurde nach Abschluß der Messungen in Kohlensäure die Apparatur evakuiert, mit Argon gefüllt und hierin die entsprechende Meßreihe durchgeführt. Dabei wurde darauf geachtet, daß möglichst Resonanzstellen der gleichen Ordnung wie in Kohlensäure durchlaufen wurden; es mußte also wegen der größeren Schallgeschwindigkeit mit größeren Reflektorabständen gearbeitet werden.

In Fig. 7 ist das Verhältnis der Schallwellenlänge in Kohlensäure zu derjenigen in Argon (beide auf 0° C reduziert) als Funktion von $\log \nu$ dargestellt. Fehler infolge unrichtiger Frequenzmessung können bei dieser Darstellung das Resultat nicht fälschen, und auch diejenigen, die infolge von Nicht-äquidistanz der Resonanzstellen auftreten könnten, fallen hier nicht ins Gewicht.

1) Vgl. E. Grüneisen u. E. Merkel, Ann. d. Phys. 66. S. 344. 1921.

In Fig. 8 endlich sind die durch verschiedenen starke Verunreinigung bedingten Abweichungen eliminiert. Die Ordinaten einen jeden Linienzuges aus Fig. 7, der die Frequenz

$788 \cdot 10^3$ Hertz

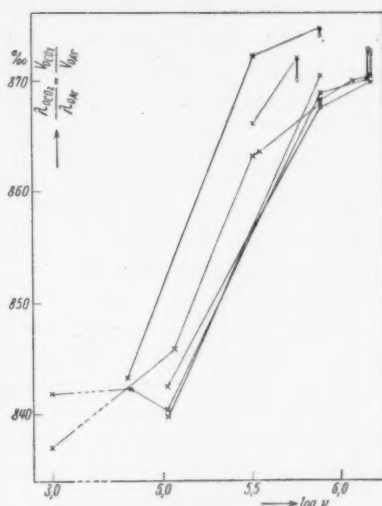
(Quarz Nr. 5)

enthält, sind mit einem Faktor multipliziert, derart, daß alle Meßpunkte bei dieser Frequenz zusammenfallen. Als gemeinsame Ordinate wurde der wahrscheinlichste Wert für $V_{0\text{CO}_2} : V_{0\text{Ar}}$ bei $\nu = 788 \cdot 10^3$ Hertz aus Fig. 7 entnommen: 868,0 Promille. Eine Reihe von Messungen des Quotienten

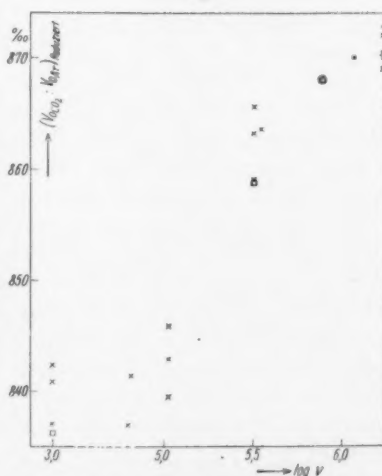
$$V_{0\text{CO}_2} : V_{0\text{Luft}},$$

die in Fig. 7 nicht enthalten ist, wurde mit einem entsprechenden Faktor multipliziert eingetragen (\square). Schwächer zu bewertende Punkte sind durch geringe Strichdicke kenntlich gemacht.

Angesichts der Fig. 8 dürfte es nicht mehr zu bezweifeln sein, daß die Schallgeschwindigkeit in Kohlensäure gesetzmäßig von der Frequenz ab-



Schallgeschwindigkeit in CO_2
relativ zu der in Ar
Fig. 7



Relative Schallgeschwindigkeit reduziert
Fig. 8




hängt. Diese Gesetzmäßigkeit wird durch die Punkte der Fig. 8 angegeben unter der sicherlich zutreffenden Annahme, daß im untersuchten Frequenzbereich die Schallgeschwindigkeit in Argon frequenzunabhängig ist.

B. Vergleich von Theorie und Experiment

§ 1. Die Dispersionskurve

Man weiß, daß die drei Atome des CO_2 -Moleküls nahezu auf einer Geraden angeordnet sind¹⁾, daß das Molekül also drei translatorische und zwei rotatorische Freiheitsgrade und drei Schwingungsfrequenzen besitzt, welche letzteren aus dem ultraroten Absorptionsspektrum ermittelt worden sind.²⁾

Tabelle 5

Schwingungsform ³⁾	ν [Hertz]	$\Theta = \frac{h\nu}{k}$ [Grad]	$E\left(\frac{\Theta}{273}\right)$ ⁴⁾	$e^{-\frac{\Theta}{273}}$ [$^{\circ}/_{100}$]
	$2,02 \cdot 10^{13}$	960	0,390 R	41
	$3,82 \cdot 10^{13}$	1750	0,068 R	2,7
	$7,06 \cdot 10^{13}$	3287	0,001 R	0,02
			0,849 R	

Die Freiheitsgrade der Translation und Rotation liefern zur spezifischen Wärme (pro Mol und bei konstantem Volumen) je den Betrag $\frac{1}{2} R$; die Schwingungsfreiheitsgrade sind nicht voll angeregt und tragen bei 0°C je den in der vierten Spalte angegebenen Betrag bei, der bei der Transversalschwingung (1. Zeile) doppelt zu rechnen ist, da diese wegen der Rotations-symmetrie des Moleküls entartet ist. Es ergibt sich also:

1) A. Eucken, Ztschr. f. Phys. 37. S. 714. 1926.

2) C. Schaefer u. B. Phillips, Ztschr. f. Phys. 36. S. 641. 1926.

3) C. Schaefer u. F. Matossi, Das ultrarote Spektrum, S. 225 ff. Berlin 1930. Die erste der 3 Schwingungen kann man als Transversal-(nach Mecke Deformations-), die beiden anderen als Longitudinal-(Valenz-) Schwingungen bezeichnen.

4) $E\left(\frac{\Theta}{T}\right) = E(\Theta)$ bedeutet die Einsteinsche Funktion $\frac{\Theta^2 e^{\Theta}}{(e^{\Theta} - 1)^2}$.

$$\begin{aligned}
 C &= C_T + C_R + C_S \\
 &= 3 \frac{R}{2} + 2 \frac{R}{2} + 0,849 R \\
 &= 3,349 R = 6,65 \frac{\text{cal}}{\text{Mol} \cdot \text{Grad}}
 \end{aligned}$$

in sehr guter Übereinstimmung mit dem Experiment.¹⁾ Setzt man ferner:

für die Schallgeschwindigkeit in Argon: $V_0 = 307,8 \text{ m/sec}^2$

für den Druck: $p = 1 \text{ Atm.} = 1,01325 \cdot 10^6 \text{ Dyn/cm}^2$

für die Dichte der Kohlensäure: $= 1,9768 \cdot 10^{-3} \text{ g/cm}^3$,

so sind alle Daten mit Ausnahme von β gegeben, die erforderlich sind, um die auf Grund der vorstehenden Rechnungen³⁾ entwickelte Dispersionskurve zu konstruieren und mit den experimentellen Ergebnissen zu vergleichen:

$$V_0^2 \text{CO}_2 : V_0^2 \text{Ar} = \frac{1}{30780^2} \frac{1,01325 \cdot 10^6}{1,9768 \cdot 10^{-3}} \left(1 + \frac{R}{C} \frac{1 + 4\pi^2 \nu^2 \beta^2 \frac{C_a}{C}}{1 + 4\pi^2 \nu^2 \beta^2 \left(\frac{C_a}{C}\right)^2} \right).$$

Wenn man, wie es der dort gewählten Definition von C_a als spezifischer Wärme der translatorischen Freiheitsgrade entspricht,

$$C_a : C = C_T : C = 1,5 : 3,349$$

setzt, so ergibt sich bei günstigster Wahl von β die punktierte Kurve der Fig. 9, welche mit den Meßresultaten für die reduzierte relative Schallgeschwindigkeit, die hier aus Fig. 8 nochmals übertragen sind, durchaus nicht übereinstimmt.

Auch mit

$$C_a : C = (C_T + C_S) : C = (1,5 + 0,849) : 3,349$$

bleibt eine erhebliche Diskrepanz bestehen (gestrichelte Kurve).

Dagegen erhält man innerhalb der Meßfehlergrenzen völlige Übereinstimmung, wenn man die Rotationsenergie zur äußeren Energie hinzurechnet, also

$$C_a : C = (C_T + C_R) : C = (1,5 + 1) : 3,349$$

1) A. Eucken, a. a. O.

2) F. Strieder, Ber. d. D. Phys. Ges. 16. S. 615. 1914. 307,4 m/sec.
H. Dixon, C. Campbell u. A. Parker, Proc. R. Soc. 100. S. 1. 1921.
308,5 m/sec; berechnet aus C_p/C_v 307 m/sec.

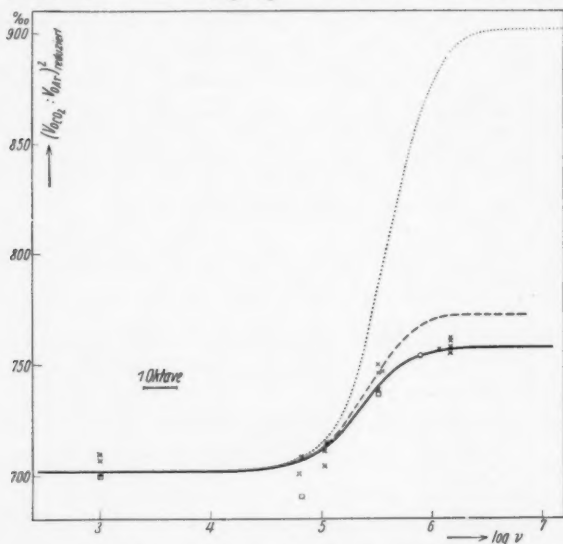
3) Ann. d. Phys. [5] 11. S. 761. 1931. Gleichung (19).

setzt (ausgezogene Kurve). Dabei ist

$$\beta = 0,95 \cdot 10^{-5} \text{ sec}$$

angenommen worden, welcher Wert mit einer Unsicherheit von etwa 20 Proz. behaftet ist.

Es muß bemerkt werden, daß sowohl der obere Grenzwert als auch die Neigung der Kurve von der Wahl der



Vergleich der gemessenen mit der berechneten relativen Schallgeschwindigkeit

Fig. 9

einzigen verfügbaren Konstanten β unabhängig ist. Bei anders gewähltem β tritt lediglich eine Verschiebung der ganzen Kurve parallel zur $\log v$ -Achse ein.

Die Dispersionsgleichung war abgeleitet worden auf Grund der Voraussetzung, daß nur ein Energiezustand mit einer merklich von 0 verschiedenen Besetzungszahl vertreten sei (vgl. S. 782). Da nun für die Dispersion nur die Schwingungs- und nicht die Rotationsenergie des Moleküls maßgeblich ist, so braucht die Voraussetzung offenbar auch nur für die Schwingungszustände erfüllt zu sein. In der Tat ist bei 0° C

nur einer merklich vertreten, nämlich der erste (Grundschwingung) der Transversalschwingung. Die relativen Besetzungszahlen $e^{-\frac{\theta}{T}}$ sind in der letzten Spalte der Tab. 5 angegeben.¹⁾

Dagegen ist die Anwendung der Formel (19) auf die Rotationswärme nicht zulässig, da die Rotationsquanten um mehrere Zehnerpotenzen kleiner, die Besetzungszahlen auch für höhere Zustände um Größenordnungen größer sind als die der Schwingungszustände. Aus diesem Grunde kommt der punktierten und der gestrichelten Kurve der Fig. 11 im Gebiet ansteigender Schallgeschwindigkeit keine Bedeutung zu. Die Lage der Asymptoten jedoch, denen die Kurven bei hohen Frequenzen zustreben, ist von speziellen Voraussetzungen unabhängig und beweist zur Genüge, daß Übereinstimmung mit dem experimentellen Befund nur auf dem eingeschlagenen Wege zu erzielen ist.

Bei der Berechnung der Dispersionskurve ergab sich (§ 7), daß im Dispersionsgebiet eine Schallwelle weniger Energie transportiert, als c. p. bei höheren oder tieferen Frequenzen. Die hier verwandte Apparatur ist nicht geeignet, dies zu prüfen. Einen Hinweis in dieser Richtung gibt aber vielleicht die Beobachtung, daß gerade im Dispersionsgebiet ($1-6 \cdot 10^5$ Hertz) die Resonanz der Gasmasse schwach, die Anzahl der meßbaren Strommaxima beschränkt ist. Pierce (a. a. O.) bemerkt, daß oberhalb von $2 \cdot 10^5$ Hertz Kohlensäure für Schallwellen „nahezu undurchlässig“ werde. Andererseits ist oberhalb von $6 \cdot 10^5$ Hertz die Beobachtung ausgedehnter Reihen von Resonanzstellen sehr wohl möglich (vgl. Tab. 2; Quarze Nr. 4—7).²⁾ Man darf jedoch nicht übersehen, daß die Unterschiede größer sind als die theoretisch zu erwartenden

1) Auch zur Schwingungswärme C_s liefert nur die transversale Grundschwingung einen merklichen Beitrag. Berechnet man C_s unter der Annahme, daß das Molekül allein dieser Schwingung fähig sei, wobei deren Entartung zu berücksichtigen ist, so erhält man:

$$C_s = 0,70 R \text{ anstatt } 0,849 R.$$

2) Bei den Quarzen Nr. 1 und 2 sind die Zahlen, die in Tab. 2 für die höchste meßbare Resonanzordnung angegeben sind, durch die Begrenzung der Meßstrecke des Tiefentasters bedingt.

(etwa 4 Proz.). Der experimentelle Befund spricht eigentlich mehr für das Auftreten selektiver Absorption im Dispersionsgebiet, worüber die vorstehenden Rechnungen keine Auskunft geben können. Dies könnte auch mit den Messungen von Pilemeyer (a. a. O.) in Einklang gebracht werden.

§ 2. Die Lebensdauer der molekularen Schwingungsenergie

Ein Molekül kann innere, d. h. quantisierte Anregungsenergie aufnehmen aus der Translationsenergie des Zusammenstoßes, oder es kann sie beim Zusammenstoß mit einem angeregten von diesem übernehmen. Ebenso kann die Rückkehr in den Normalzustand erfolgen unter Umwandlung der Anregungsenergie in translatorische oder unter Abgabe an den Stoßpartner in Form von Anregungsenergie. Die Zeit, während welcher das Molekül durchschnittlich im angeregten Zustand verbleibt — gleichgültig, auf welchem Wege die Anregung und die Rückkehr in den Normalzustand erfolgt — wird als Lebensdauer dieses Zustandes oder des angeregten Moleküls bezeichnet. Die Zeit (β') zwischen Bildung eines Quants der Anregungsenergie aus translatorischer und seiner Rückverwandlung in diese sei als Lebensdauer des Energiequants definiert. Wenn das Quant während seines „Lebens“ den Besitzer wechselt, so ist seine Lebensdauer größer, als die des angeregten Moleküls.

Der Zusammenhang zwischen der Größe β' und der Schallgeschwindigkeit ist der folgende: Gegeben sei ein Gas von Molekülen, die die Eigenschaft haben sollen, quantisierte Energie beim Zusammenstoß nicht aufeinander übertragen zu können. In diesem Fall ist die Lebensdauer des Quants (β') identisch mit derjenigen des angeregten Moleküls. Ebenso sei α' die Lebensdauer des normalen Moleküls. Damit die Maxwell-Boltz-

mannsche Verteilung erhalten bleibt, muß $\beta' : (\alpha' + \beta') = e^{-\frac{\epsilon}{T}}$, d. h. $\alpha' = \beta' (e^{\frac{\epsilon}{T}} - 1)$ sein.¹⁾ Die Zeit zwischen zwei Zusammenstößen sei klein gegen α' und β' . Dies Gas möge adiabatisch komprimiert werden. Dadurch wird zunächst ein Anwachsen der Translationsenergie bewirkt, die dann infolge von Zusammenstößen zu einem gewissen Bruchteil in quantisierte Energie

1) Sofern keine Entartung vorliegt.

übergeht. Es wächst also die Anzahl der Moleküle, die sich gleichzeitig im angeregten Zustande befinden. Dies geschieht aber mit einer gewissen Verzögerung, denn erst dann wird sich das dem komprimierten Zustande entsprechende Gleichgewicht zwischen innerer und äußerer Energie, bzw. zwischen angeregten und nicht angeregten Molekülen einstellen, wenn jedes Molekül durchschnittlich einmal neu angeregt worden ist. Nun möge die Kompression lange vor Ablauf dieser Zeit, die also etwa gleich α' ist, bereits wieder rückgängig gemacht werden. Eine Erhöhung der inneren Energie wird dann überhaupt nicht eintreten. Das Gas verhält sich einer adiabatischen Kompression, deren Dauer klein gegen α' ist, gegenüber wie eines, das aus vollkommen elastischen Molekülen besteht. Die gesamte zugeführte Energie bleibt als Translations-, d. h. als thermische Energie erhalten; die spezifische Wärme erscheint verkleinert. Einer adiabatischen Dilatation gegenüber verhält sich das Gas ebenso, wenn diese lange vor Ablauf der Zeit β' rückgängig gemacht wird, während welcher jedes angeregte Molekül durchschnittlich einmal in den Normalzustand zurückgekehrt ist.

Wenn andererseits — was beim Zusammenstoß gleichartiger Moleküle selbstverständlich der Fall ist — Übertragung von quantisierter Energie als solcher vorkommt, so ist die Zeit, während welcher eine adiabatische Dilatation andauern muß, damit eine Abnahme der inneren Energie sich bemerkbar macht, wiederum von der Größenordnung β' , wobei β' jetzt aber, wie oben definiert, die Lebensdauer des Quants bedeutet, das während seines „Lebens“ möglicherweise häufig den Besitzer wechselt. Für eine adiabatische

Kompression ist eine zu α' analoge Größe ($\beta' (e^{\frac{\epsilon}{T}} - 1)$) maßgeblich, welcher keine direkte physikalische Bedeutung zukommt, weil nach der Rückverwandlung in Translationsenergie dem Quant keine Individualität mehr zugeschrieben werden kann.

Eine Schallwelle verursacht periodisch wechselnde adiabatische Kompression und Dilatation. Sie wird sich also, wenn ihre Schwingungsdauer klein ist gegenüber der kleineren der Größen α' und β' , wie in einem Medium von geringerer

spezifischer Wärme ($C = C_p$) fortpflanzen, d. h. mit größerer Geschwindigkeit als eine von sehr großer Schwingungsdauer. Die Rechnung zeigt, daß die Schallgeschwindigkeit den Mittelwert der beiden asymptotisch angestrebten Extremwerte annimmt bei der Frequenz $\nu_w = \frac{1}{2\pi} \cdot \frac{1}{\beta} \cdot \frac{C}{C_a}$, wobei $\frac{1}{\beta} = \frac{1}{\alpha'} + \frac{1}{\beta'}$ ist.¹⁾

Der Vergleich zwischen der berechneten und der gemessenen Dispersionskurve ergab zweierlei:

1. Aus der Lage der oberen Asymptote mußte geschlossen werden, daß das Molekül nur die Schwingungsenergie mit Verzögerung und bei sehr hohen Frequenzen überhaupt nicht übernimmt, während sich ein Ausfall der Rotationsenergie im durchmessenen Frequenzbereich nicht bemerkbar macht, sondern wahrscheinlich erst bei sehr viel höheren Frequenzen eintritt.

2. Aus der Lage des Anstiegsgebiets ergab sich die Größe $\beta = 0,95 \cdot 10^{-5}$ sec.

Das unterschiedliche Verhalten der Schwingungs- und Rotationsenergie versteht man auf Grund der elementaren Gesetze des unelastischen Stoßes, wenn man bedenkt, daß die in Betracht kommenden Rotationsquanten von der Größenordnung 0,5 mV sind, das kleinste Schwingungsquant etwa 80 mV und die Translationsenergie eines Moleküls bei 0° C durchschnittlich 30 mV beträgt.²⁾ Bei weitaus den meisten gaskinetischen Zusammenstößen kann also Translations- in Rotationsenergie, bei verschwindend wenigen in Schwingungsenergie umgesetzt werden. Die Zeiten α' und β' sind daher für die Anregung von Schwingungszuständen viel größer, als für die von Rotationszuständen.

1) A. a. O. § 4, S. 767 und 771. Statt mit α' und β' wird dort mit den druckabhängigen Größen a/N_0 und b/N_0 gerechnet und $1/\beta$ als die Summe der Reziproken definiert (Gleichung 13).

2) Geometrische Betrachtungen hinsichtlich der Verteilung der Stoßrichtungen, wie sie O. Oldenberg (Phys. Rev. **37**, S. 199, 1931 für den Zusammenstoß zwischen He-Atomen und angeregten J_2 -Molekülen anstellt, sind hier nicht am Platz. Abgesehen von der Energiefrage ist beim Zusammenstoß zweier CO_2 -Moleküle die Anregung einer Schwingung wahrscheinlicher als die der Rotation, im Gegensatz zum Zusammenstoß zwischen He und J_2 , welches ja nur einer Longitudinalschwingung fähig ist.

Was andererseits die absolute Größe der Lebensdauer der Schwingungsenergie anbelangt ($\beta' = \frac{b}{N_0}$), so berechnet man sie unmittelbar aus dem experimentell gewonnenen Wert $\beta = (0,95 \pm 0,2) \cdot 10^{-6}$ sec (vgl. S. 794) mit Hilfe der Beziehungen $\frac{1}{\beta} = \frac{1}{\alpha'} + \frac{1}{\beta'}$ und $\frac{\beta'}{\alpha' + \beta'} = 2 e^{-\frac{\theta}{T}}$, wobei der Faktor 2 der in diesem speziellen Fall vorliegenden Entartung

Rechnung trägt, und $e^{-\frac{\theta}{T}}$ der Tab. 5 zu entnehmen ist. Man erhält: $\beta' = (1,0 \pm 0,2) \cdot 10^6$ sec.¹⁾ Während dieser Zeit erfolgen $5,5 \cdot 10^4$ Zusammenstöße. Mit anderen Worten: Von $5,5 \cdot 10^4$ Zusammenstößen, die ein angeregtes Molekül erfährt, führt durchschnittlich einer zur Umwandlung der Anregungs- in Translationsenergie (möglicherweise aber sehr viele²⁾ zur Übertragung der Anregungsenergie von einem Stoßpartner auf den anderen). Genau analog berechnet man: Von $6,2 \cdot 10^5$ Zusammenstößen, die ein nicht angeregtes Molekül erfährt, führt durchschnittlich einer zur Anregung durch Stoß erster Art (möglicherweise aber sehr viele³⁾ durch Übertragung eines Quants, da der Partner ja ein angeregtes Molekül sein kann). Die Anregungswahrscheinlichkeit (P) definiert man zweckmäßig als das Reziproke dieser Zahl; also $P = 1,6 \cdot 10^{-6}$.

Die Anregung der (transversalen!) Schwingung kann offenbar durch einen Stoß erfolgen, bei dem die Relativgeschwindigkeit der Stoßpartner in einer zur Achse des anzuregenden Moleküls senkrechten Ebene eine Komponente v_r besitzt, für welche gilt:

$$\frac{m}{2} v_r^2 \geq 2 h \nu.$$

1) Bemerkenswerterweise stimmt β in der Größenordnung mit der Abklingzeit (τ) eines dem CO_2 -Molekül entsprechenden klassischen Oszillators der Frequenz $2,02 \cdot 10^{13}$ Hertz überein. Setzt man dessen Maße gleich $\frac{M_O \cdot 2 M_O}{M_O + 2 M_O}$ und seine Ladung gleich $0,90 \cdot \text{Elektronenladung}$ (vgl. D. M. Dennison, Phil. Mag. 1. S. 216. 1926), so ergibt sich: $\tau = 20 \cdot 10^{-6}$ sec.

2) 10^6 , wenn man die Lebensdauer des Schwingungszustandes gleich derjenigen der Elektronenzustände, also etwa gleich 10^{-8} sec annimmt.

3) Unter der obigen Voraussetzung ebenfalls 10^6 ; d. i. 2 Proz. aller überhaupt vorkommenden Stöße zwischen einem angeregten und einem nicht angeregten Molekül.

Der Faktor 2 rührt davon her, daß beim unelastischen Zusammenstoß gleicher Massen höchstens die Hälfte der verfügbaren kinetischen in innere Energie umgesetzt werden kann. Im Mittel wird jedoch bedeutend weniger umgesetzt. Nimmt man an, Anregung des Schwingungsquants erfolge immer dann, wenn

$$\frac{m}{2} v_r^2 \geq \alpha h \nu$$

ist, so läßt sich die Anregungswahrscheinlichkeit ausrechnen; sie ist gleich dem Prozentsatz derjenigen Moleküle, deren Geschwindigkeitskomponente in einer bestimmten Ebene größer als $v_{r0} = \sqrt{\frac{2 \alpha h \nu}{m}}$ ist:

$$P = \frac{m}{kT} \int_{v_{r0}}^{\infty} v_r \cdot e^{-\frac{m v_r^2}{2kT}} dv_r = e^{-\frac{m v_{r0}^2}{2kT}} = e^{-\frac{\alpha h \nu}{kT}}.$$

Für $\frac{h \nu}{k} = \Theta = 960^\circ$ (vgl. Tab. 5) und $T = 273^\circ$ ergibt sich Übereinstimmung mit dem oben aus den Experimenten berechneten Wert $P = 1,6 \cdot 10^{-6}$, wenn man $\alpha = 3,8$ setzt. Im Mittel ist also zur Anregung das 1,9-fache desjenigen Betrages an Stoßenergie erforderlich, der im günstigsten Fall Anregung herbeiführen könnte.

Zusammenfassung

A. Messungen der Schallgeschwindigkeit in gasförmiger Kohlensäure relativ zu derjenigen in Argon werden beschrieben. Die Schallgeschwindigkeit steigt im Frequenzbereich 1 bis $6 \cdot 10^5$ Hertz um 3,7 Proz. und wird bei höheren Frequenzen ($1,2 \cdot 10^6$ Hertz) wieder konstant.

B. Man erhält gute Übereinstimmung zwischen Theorie und Experiment, wenn man für den untersuchten Frequenzbereich nur die Schwingungs-, nicht die Rotationsenergie als Anregungsenergie behandelt. Die Umwandlung von Translations- in Schwingungsenergie geht also viel langsamer vor sich, als in Rotationsenergie. Die Lebensdauer der Schwingungsquanten kann angegeben werden: $(1,0 \pm 0,2) \cdot 10^{-5}$ sec, woraus

sich gewisse Schlüsse auf den Vorgang der Anregung bei Zusammenstößen gleicher Moleküle ziehen lassen.

Die Untersuchung anderer Gase (Stickoxydul, Halogene) ist in Angriff genommen.

Dem Direktor des Physikalischen Instituts, Hrn. Geheimrat E. Grüneisen, ist der Verf. für Unterstützung und Förderung in jeder Hinsicht zu großem Dank verpflichtet.

Der Helmholtz-Gesellschaft dankt der Verf. für die Bewilligung von Geldmitteln, aus welchen ein wesentlicher Teil der Apparate beschafft wurde.

Marburg, Physikalisches Institut der Universität.

(Eingegangen 17. August 1931)

***Zur Deutung der Energieverluste mittelschneller
Elektronen in Stickstoff und Kohlenmonoxyd***

Von Erik Rudberg

(Mit 3 Figuren)

In einer kürzlich in dieser Zeitschrift veröffentlichten Arbeit hat M. Renninger über eine von ihm ausgeführte sehr sorgfältige Untersuchung von Energieverlust und Streuung mittelschneller Elektronen beim Durchgang durch Stickstoff berichtet.¹⁾ Die Geschwindigkeitsverluste wurden dabei aus dem Verlauf der unter Verwendung eines möglichst longitudinalen elektrischen Feldes gemessenen Gegenspannungskurven ermittelt. Die daraus berechneten Verteilungskurven ergaben für alle untersuchten Primärgeschwindigkeiten (200—2000 Volt) ein einziges scharfes Maximum bei einem Energieverlust von 13—14 Volt; nach der Seite größerer Verluste fällt die Kurve allmählich ab. Für einen beträchtlichen Teil dieses kontinuierlichen Abfalls sind Prozesse, die zur Ionisation des Moleküls führen, verantwortlich. Das Maximum selbst entspricht einer Anregung des neutralen Stickstoffmoleküls; wie Renninger betont, ist dieser Energieverlust sicherlich mit dem in demselben Gas von Langmuir und Jones²⁾, von Harnwell³⁾, sowie vom Verfasser⁴⁾ mit anderen Methoden gemessenen Energieverlust von etwa derselben Größe identisch.

In der Arbeit von Langmuir und Jones sowie in der Untersuchung von Harnwell, die ein anderes Ziel verfolgten als die genaue Festlegung der Voltlage dieses Maximums, wurde auf eine Deutung dieses Energieverlustes durch Vergleich mit den aus spektroskopischen Messungen bestimmten Energieniveaus

1) M. Renninger, *Ann. d. Phys.* [5] **9**. S. 295. 1931.

2) Langmuir u. Jones, *Phys. Rev.* **31**. S. 357. 1928.

3) G. P. Harnwell, *Phys. Rev.* **33**. S. 559. 1929.

4) E. Rudberg, *Nature* **126**. S. 165. 1930.

verzichtet. Renninger hat in seiner Arbeit dieses Maximum der Anregung der zweiten positiven Gruppe im Stickstoffbandenspektrum zugeordnet. Dabei begegnet man allerdings der Schwierigkeit — wie Renninger ausdrücklich hervorhebt —, daß diese Deutung nicht ohne weiteres mit den Resultaten seiner, in der Einleitung der Arbeit erwähnten, spektroskopischen Untersuchungen vereinbar ist. Diese Untersuchungen zeigten nämlich — in Übereinstimmung mit früheren Versuchen von Seeliger — daß die betreffenden Banden bei größeren Elektronengeschwindigkeiten (> 100 Volt) so geringe Intensität haben, „daß sie weder als Anregungs- noch als Rekombinationsleuchten beobachtet werden konnten“. Einen Ausweg aus dieser Schwierigkeit erblickt Renninger zunächst in der Möglichkeit, daß das 13-Volt-Maximum vielleicht seine vorherrschende Stellung unter den Geschwindigkeitsverlusten sehr schnell einbüßen könnte, wenn man sich bei der Geschwindigkeitsuntersuchung aus der Richtung des direkten Strahls, die zuerst allein untersucht wurde, nach größeren Ablenkungswinkeln entfernt. Außer dieser Untersuchung des „durchgehenden Strahls“ wurden nun von Renninger später mit einer sorgfältig konstruierten neuen Apparatur Versuche über die Geschwindigkeitsverteilung der unter verschiedenen Winkeln gestreuten Elektronen angestellt, die zu mehreren interessanten Resultaten führten. Das Ergebnis der im Hinblick auf die erwähnte Erklärungsmöglichkeit ausgeführten Messungen — ein kleines Abnehmen des Prozentsatzes von Anregungsstößen, bezogen auf sämtliche unelastische Stöße bei größeren Ablenkungswinkeln — scheint aber recht deutlich zu zeigen, daß die Lösung der Schwierigkeit nicht in dieser Richtung zu suchen ist.

Es dürfte nun aber gar nicht notwendig sein, das 13-Volt-Maximum der Anregung der zweiten positiven Gruppe zuzuordnen. Wenn es möglich ist, eine andere Zuordnung vorzunehmen, verschwindet die oben besprochene Schwierigkeit. Eine solche Deutung wurde vom Verfasser im Zusammenhang mit seinen Messungen der Energieverluste im Stickstoff gegeben.¹⁾

1) E. Rudberg, *Nature* **126**. S. 165. 1930; *Proc. Roy. Soc., A* **129**. S. 628. 1930. In dem letzterwähnten Aufsatz ist die als Maß des Auflösungsvermögens berechnete Größe ΔV_0 durch ein Versehen unrichtig als $0,009 V_0$, statt $0,015 V_0$ angegeben worden.

Diese Messungen wurden mit einer elektrostatischen Ablenkungsmethode ausgeführt, bei welcher für jede Einstellung nur ein enger Geschwindigkeitsbereich zum Auffangkäfig gelangen kann. Dank dem größeren Auflösungsvermögen konnten mehrere Maxima, verschiedenen Anregungsprozessen entsprechend, fest-

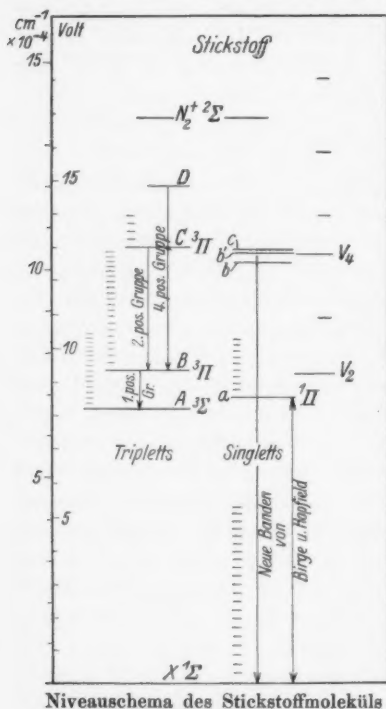


Fig. 1

vom Verfasser gefundenen Energieverluste angedeutet. Der am stärksten hervortretende, V_4 , ist mit dem bereits erwähnten

gestellt werden. Das Hauptmaximum bei 12,78 Volt sowie ein zweites Maximum bei 9,25 Volt wurden an Hand des Termschemas als Anzeichen für die Anregung der Zustände b, b', c , bzw. des Zustandes a im Singulettssystem gedeutet.

In Fig. 1 sind nach Birge und Hopfield¹⁾ die bisher gefundenen Terme des Stickstoffmoleküls eingetragen. Bekanntlich ist der Grundterm ein Singulettterm. Der Zustand a , sehr wahrscheinlich auch die Zustände b, b' und c , gehören nach Birge und Hopfield dem Singulettssystem an.²⁾ Die zweite positive Gruppe kommt durch Übergänge zwischen den links eingetragenen Triplett-niveaus C und B zustande. Rechts in der Figur sind die

1) Birge u. Hopfield, *Astrophys. Journ.*, **68**, S. 257. 1928.

2) In dem Birgeschen Bericht über Bandenspektren in den „International Critical Tables“ (5. S. 409. 1929) ist der Term b aus unbekannten Gründen fortgelassen und der frühere Term b' als b bezeichnet. Auch Mulliken (*Phys. Rev.* **32**, S. 186. 1928) gibt im Anschluß an Birge nur die beiden höheren Terme an.

„13-Volt-Maximum“ identisch; das erheblich kleinere Maximum V_3 konnte aus 23 der gemessenen 24 Kurven bestimmt werden.

Versucht man nun, eines dieser Maxima mit der Anregung irgendeines Zustandes zu verknüpfen, so hat man zuerst nachzusehen, welchem unter den verschiedenen zu diesem Zustand gehörenden Schwingungsniveaus die höchste Anregungswahrscheinlichkeit zugeschrieben werden soll. Das Prinzip von Franck¹⁾ und Condon²⁾ läßt sich bekanntlich in anschaulicher Weise so ausdrücken, daß der Übergang mit der kleinstmöglichen Änderung von Kernabstand und Geschwindigkeit der Kerne relativ zueinander stattfindet. Zwar bezieht sich diese durch zahlreiche Messungen von Banden gut bestätigte Behauptung, für welche Condon³⁾ später auch eine wellenmechanische Begründung gegeben hat, zunächst auf die optischen Übergangswahrscheinlichkeiten bei Absorption und Emission. Aus einer Untersuchung von Bethe⁴⁾ stellt es sich aber heraus, daß die Sprungwahrscheinlichkeit im Falle der Elektronenstoßanregung bei hinreichender Primärgeschwindigkeit und prozentual kleinem Energieverlust praktisch der optischen Übergangswahrscheinlichkeit proportional ist.⁵⁾

Fig. 2 zeigt die Potentialkurven für die in Frage kommenden Zustände des Stickstoffmoleküls, berechnet nach der Formel von Morse⁶⁾; für den Normalzustand wurde die Kurve um einen willkürlichen Betrag aufwärts verschoben. Als Anfangsniveau kommt bei diesen Versuchen nur der niedrigste, schwingungslose Normalzustand in Betracht. Gemäß dem eben besprochenen Prinzip mußte deshalb das wahrscheinlichste Schwingungsniveau des angeregten Zustandes bestimmt sein durch den Schnittpunkt der betreffenden Potentialkurve mit einer durch den

1) J. Franck, Trans. Faraday Soc. 21. S. 536. 1925.

2) E. Condon, Phys. Rev. 28. S. 1182. 1926.

3) E. Condon, Phys. Rev. 32. S. 858. 1928.

4) H. Bethe, Ann. d. Phys. [5] 5. S. 325. 1930.

5) Dieses Resultat wurde schon von Born (Ztschr. f. Phys. 38. S. 803. 1926) mit gewissen Annahmen hergeleitet. Die Bethesche Rechnung bezieht sich zunächst auf Atome. Es scheint aber, daß man sie ohne weiteres auf Moleküle übertragen kann, wenn man den Beitrag der Kerne berücksichtigt (vgl. Anhang).

6) M. Morse, Phys. Rev. 34. S. 57. 1929.

tieftsten Punkt der X-Kurve gezogenen Senkrechten. Die beiden mit dieser Linie parallelen Geraden deuten die „Ausdehnung“ des Anfangszustandes an; außerhalb des dadurch abgegrenzten Gebietes würde man überhaupt keine Anregung erwarten.

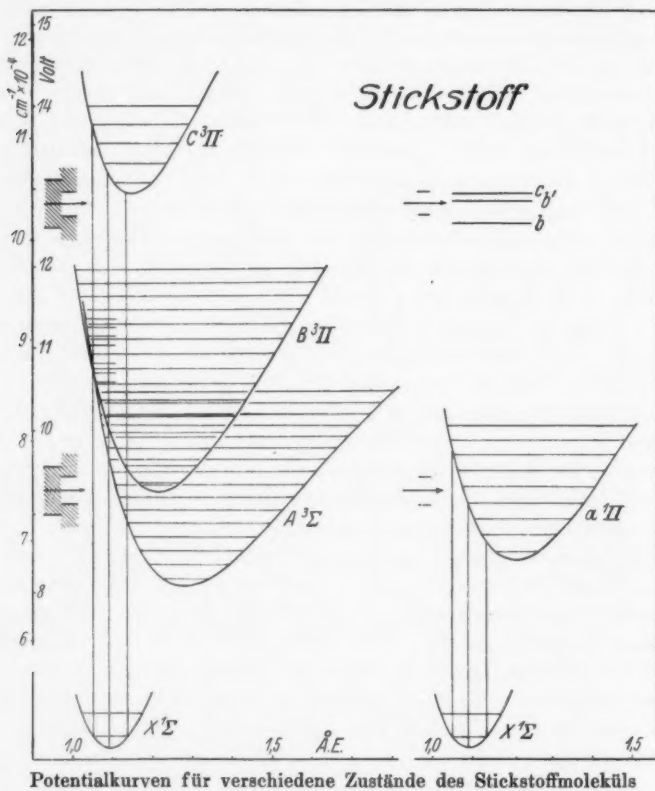


Fig. 2

Durch Pfeile sind die Lagen der beiden Verlustmaxima V_2 und V_4 markiert. Das durch kleine Striche abgegrenzte, unschraffierte Intervall zeigt die mittlere Unsicherheit in jede einzelne der 23 bzw. 24 unabhängigen Messungen an. Daraus wäre somit zu schließen, daß V_2 etwas kleiner ausgefallen ist, als man

es bei Anregung des Zustandes A erwarten sollte, daß aber V_4 sicherlich zu klein ist, um als C -Anregung gedeutet werden zu können — schon der tiefste Schwingungsterm liegt ja bereits oberhalb des eingezeichneten Unsicherheitsintervalles. Indessen sind die Energiewerte der Triplettzustände nur relativ zueinander genau bekannt; da sie nicht mit dem Grundzustand kombinieren, konnten die Energiewerte bezogen auf diesen Zustand nur durch elektrische Messung der Anregungsspannung (des C -Zustandes) ermittelt werden. Aus derartigen Messungen von Sponer¹⁾ ergibt sich die in der Figur gezeichnete Lage, mit einer Unsicherheit, welche durch den linken Teil des schraffierten Gebietes angedeutet ist. Innerhalb dieser Grenzen wäre also die Gruppe von Triplettermen als Ganzes in der Höhe verschiebbar. Zusammen mit der bereits besprochenen Unsicherheit der gemessenen Energieverluste ergibt sich so im Falle der Triplettanregung für die Lage der Pfeile relativ zu den Potentialkurven ein größter Spielraum, der durch das weiße und schraffierte Gebiet rechts dargestellt wird (wobei allerdings der gegenseitige Abstand der Pfeile natürlich nur innerhalb des Genauigkeitsgebietes der Energieverlustmessung allein variiert werden darf). Wie man sieht, läßt sich durch Verschieben beider Pfeile nach oben innerhalb des verfügbaren Gebietes eine bessere Übereinstimmung erzielen. Wenn man also annehmen würde, daß der Sponersche Wert für die Anregungsspannung des tiefsten C -Terms etwa um den Betrag der angegebenen Unsicherheit von 0,3 Volt zu erniedrigen wäre, so würden die gemessenen Verlustwerte mit den berechneten Werten für die Anregung des A - bzw. des C -Zustandes gut übereinstimmen.²⁾

Wie aus der rechten Seite der Fig. 2 ersichtlich, stimmen die gefundenen Maxima V_2 und V_4 mit den für die Anregung des Singulettzustandes a bzw. der Termgruppe b (?), b' , c zu

1) H. Sponer, Ztschr. f. Phys. **34**. S. 622. 1925.

2) Das in Fig. 1 zwischen V_2 und V_4 angedeutete Maximum war nur in etwa ein Drittel von sämtlichen gemessenen Verteilungskurven zu erkennen, so daß es fraglich ist, ob es überhaupt dem Stickstoffmolekül zugeschrieben werden soll. Jedenfalls läßt es sich nicht als Anregung des B -Zustandes deuten.

erwartenden Werten gut überein. Allerdings sind für die letzterwähnten Zustände keine Potentialkurven bekannt. Da aber, wie Birge und Hopfield fanden, in einem Entladungsröhr mit reinem Stickstoff niedrigen Druckes gerade solche Banden emittiert werden, die Übergängen von diesen Niveaus zu den verschiedenen Schwingungsniveaus des Grundzustandes entsprechen, und da unter diesen Umständen keine Banden beobachtet werden konnten, die Übergänge aus eventuell vorhandenen höheren Schwingungsniveaus dieser Anfangszustände gedeutet werden konnten, so ist wohl, bei Annahme einer direkten Anregung vom Grundzustande aus, zu schließen, daß eben nur diese aus dem Spektrum bekannten Niveaus mit merklicher Häufigkeit angeregt werden. Wie schon erwähnt, wurde diese Deutung der beiden Maxima als Anregung des a -Zustandes, bzw. der b (?), b' , c -Zustände, vom Verfasser in den beiden früheren Berichten über seine Messungen vorgeschlagen.

Als Resultat der vorhergehenden Diskussion der Potentialkurven wird man also sagen müssen, daß sich die beiden Maxima bei Berücksichtigung der Unsicherheit in den absoluten Termwerten etwa ebensogut den Triplettzuständen A und C zuordnen lassen, wie den Zuständen a und b (?), b' , c . Wie im folgenden gezeigt werden soll, muß man wohl aus anderen Gründen eine Triplettanregung bei diesen Versuchen für sehr unwahrscheinlich halten.

Bei der Besprechung des Franck-Condon'schen Prinzips wurde schon erwähnt, daß man theoretisch für die Anregungswahrscheinlichkeit bei Elektronenstoß eine angenäherte Proportionalität mit der optischen Übergangswahrscheinlichkeit erwarten sollte für größere Primärgeschwindigkeiten und kleine prozentuelle Energieverluste. Nun ist bekanntlich der Zustand A metastabil; Übergänge zwischen diesem Zustand und dem Grundzustand sind weder in Emission noch in Absorption gefunden worden. Letzteres gilt auch für die übrigen Triplett-niveaus, sie kombinieren nur untereinander. Es sind keine Übergänge zwischen dem Triplettssystem und den Zuständen a , b (?), b' , oder c beobachtet worden. In der Tat sind diese letzteren Zustände die einzigen, bei denen nach Ausweis der Spektren Übergänge nach dem Grundzustand vorkommen.

Mulliken¹⁾ hat diese Ergebnisse der spektroskopischen Untersuchungen besprochen und betont, daß die völlige Abwesenheit von Übergängen von den Zuständen D , C und A nach dem Grundzustand gerade nach der Theorie von Hund²⁾ für ein symmetrisches Molekül streng zu fordern ist. Er bemerkt auch, daß der einzige nach dieser Theorie mögliche Übergang vom Triplettssystem nach dem Grundzustand, $B \rightarrow X$, niemals beobachtet worden ist. In noch höherem Grade ist die völlige Abwesenheit von Sprüngen $A \rightarrow a$ (und von da aus nach dem Grundzustand) nach den Untersuchungen von Sponer³⁾ und von Knauß⁴⁾ sichergestellt. Mulliken glaubt sogar, aus diesen Tatsachen auf eine weitere Auswahlregel schließen zu müssen, nach welcher bei symmetrischen Molekülen wie N_2 allgemein Übergänge mit $\Delta s = 1$, z. B. Triplett-Singulett, streng verboten sind. Theoretisch sollte man deshalb erwarten, daß im Elektronenstoß bei größeren Primärgeschwindigkeiten nur die Singulettzustände mit merklicher Häufigkeit angeregt werden könnten. Mit dieser Behauptung ist die Tatsache, daß die Anregungsspannung des C -Triplets durch Elektronenstoßmessung bestimmt werden konnte, in keinem Widerspruch, da in diesem Falle die Energie des stoßenden Elektrons auf den betreffenden Energiesprung „abgestimmt“ ist. Bei verbotenen Übergängen, oder bei solchen mit geringer optischer Übergangswahrscheinlichkeit, kommt es bekanntlich gerade auf eine gute Abstimmung an, da die Anregungsfunktion schon wenige Zehntel Volt oberhalb der Anregungsspannung wieder steil abfällt. Daß aber bei größeren Elektronengeschwindigkeiten Übergänge, die optisch unwahrscheinlich sind, auch durch Elektronenstoß nicht merklich angeregt werden, zeigt sich am Beispiel des Heliums. So konnte Dymond⁵⁾ bei seinen Messungen der Energieverluste im Helium nur in der Kurve für die kleinste Primärgeschwindigkeit (49 Volt) eine ganz schwache Andeutung für die Anregung des metastabilen Zustandes 2^3S (19,77 Volt) beobachten, während bei allen Ge-

1) R. S. Mulliken, *Phys. Rev.* **32**. S. 186. 1928.

2) F. Hund, *Ztschr. f. Phys.* **42**. S. 93. 1927.

3) H. Sponer, *Proc. Nat. Acad. Sci., Washington* **13**. S. 100. 1927.

4) H. P. Knauß, *Phys. Rev.* **32**. S. 417. 1928.

5) E. G. Dymond, *Phys. Rev.* **29**. S. 433. 1927.

schwindigkeiten ein gut ausgebildetes Maximum in der Gegend von 21 Volt zu sehen war, entsprechend der Anregung der ersten Singuletterme von 1^1S -Grundzustand aus. Bei der niedrigsten, von Dymond verwendeten Primärgeschwindigkeit ist man wohl infolge der hohen Anregungsspannung des metastabilen Zustandes schon in dem Gebiet, wo die Bethesche Beziehung ihre Gültigkeit verliert.

Aus diesen Gründen scheint mir die in meinen früheren Arbeiten vorgeschlagene Deutung der Energieverluste im Stickstoff wahrscheinlicher als die Zuordnung zu den Triplettzuständen. Vom Standpunkt der ersteren ist natürlich das Nichtauftreten der zweiten positiven Bandengruppe in den spektroskopischen Untersuchungen Renningers ohne weiteres verständlich. Allgemein benutzt man ja manchmal das Auftreten der zugehörigen Strahlung, um Schlüsse auf die Häufigkeit eines bestimmten Anregungsprozesses zu ziehen. Allerdings ist dabei zu bedenken, daß namentlich bei höheren Geschwindigkeiten, wo indirekte Anregung sicherlich oft vorkommt¹⁾, diese Methode leicht zu falschen Resultaten führen kann. Bei hinreichender Verfeinerung bliebe vielleicht schließlich die sehr direkte Methode der Energieverlustmessung die zur Lösung derartiger Probleme am besten geeignete. Die Steigerung des Auflösungsvermögens um eine Zehnerpotenz, was etwa zur Auflösung der einzelnen Schwingungsniveaus erforderlich wäre, scheint allerdings z. Z. mit großen Schwierigkeiten verknüpft zu sein.

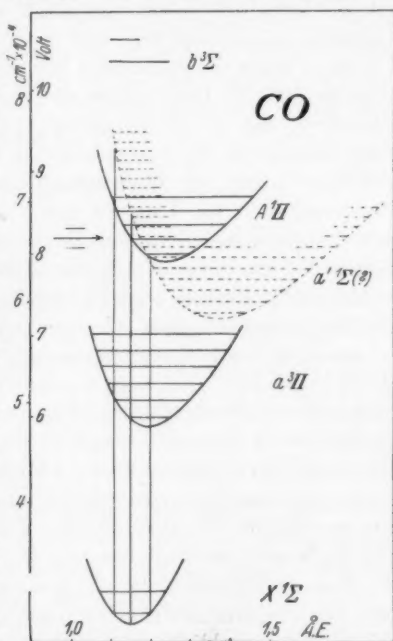
Zum Schluß möchte ich auch eine Bemerkung machen über die Deutung der von mir mit derselben Apparatur gemessenen Energieverluste in Kohlenmonoxyd.²⁾ Bekanntlich besitzt dieses, dem Stickstoff in spektroskopischer Hinsicht verwandte Gas auch ein Triplett- und ein Singulettssystem. Dem letzteren gehört auch in diesem Falle der Grundzustand an. Wie der Verfasser nun zeigen konnte, stimmt die Lage des am stärksten hervortretenden Maximums in den Energieverlustkurven für dieses Gas ausgezeichnet mit der unter der Annahme einer Anregung des niedrigsten Singulettzustandes A

1) Vgl. z. B. W. Franck, *Ztschr. f. Phys.* **47**. S. 509. 1928; auch E. G. Dymond, *Proc. Cambr. Phil. Soc.* **23**. S. 804. 1927.

2) *Proc. Roy. Soc. A.*, **130**. S. 182. 1930.

berechneten Lage überein.¹⁾ Diese Verhältnisse sind in Fig. 3 dargestellt. Der tiefste Zustand des Triplettsystems a ist nun bei CO der $^3\Pi$ -Term, der dem Stickstoffterm B entspricht. Übergänge von diesem nach dem Grundzustand sind hier nicht verboten, und solche Übergänge sind tatsächlich auch sowohl in Absorption wie in Emission beobachtet worden (Cameron banden), allerdings nur mit sehr geringer Intensität und, im Falle der Emission, bei speziellen Anregungsbedingungen (was theoretisch, wegen $\Delta s = 0$, zu erwarten ist). Das Hauptmaximum der Verlustkurven fällt nun weit oberhalb des für eine Anregung dieses Zustandes zu erwartenden Gebietes, wie man sich an Hand der Potentialkurven leicht überlegt. Eine Anregung dieses Zustandes kommt also unter diesen Umständen sicherlich nicht in merklichem Grade vor. Daneben gibt es nun aber im Termschema den Zustand a' , der nach Mulliken

wahrscheinlich als $^3\Sigma$ zu bezeichnen ist, entsprechend dem Zustand A des Stickstoffs. Aus den Konstanten der Schwingungsformel dieses Zustandes, der bei meiner früheren Deutung des



Potentialkurven für die tiefsten Zustände im Kohlenmonoxyd

Fig. 3

1) Im Vergleich mit dem Termschema des Stickstoffs sind die gebräuchlichen empirischen Termbezeichnungen bei Kohlenmonoxyd leider vertauscht, so daß kleine Buchstaben Triplett-, große Buchstaben Singulettzustände bezeichnen. Es entsprechen den Stickstofftermen A , B , a im Kohlenstoff wahrscheinlich a' , a , A .

Maximums unberücksichtigt blieb, läßt sich nach Morse die in der Figur gestrichelte Potentialkurve berechnen. (Aus der geringen Genauigkeit, mit der diese Konstanten angegeben worden sind, würde man vielleicht vermuten, daß nur wenige Schwingungsniveaus beobachtet worden sind.) Wie ersichtlich, ist nun die Lage des Verlustmaximums mit einer Anregung dieses Zustandes nicht unverträglich, wenn man annimmt, daß diese Anregung nach einem Zustand mit etwa 7 oder 8 Schwingungsquanten erfolgt. Es ist doch aus mehreren Gründen unwahrscheinlich, daß solche Übergänge merklich zum beobachteten Verlustmaximum beitragen könnten. Wenn die Deutung des a' -Terms richtig ist, sind diese Übergänge nach der Theorie allerdings nicht wie beim Stickstoff streng verboten, aber nur mit sehr geringer Häufigkeit zu erwarten, entsprechend dem Umstande, daß sich das CO-Molekül angenähert symmetrisch verhält. Tatsächlich sind die entsprechenden Banden nie in der Emission beobachtet worden; Banden, die dem „erlaubten“ Übergang $a' \rightarrow a$ entsprechen (analog der ersten positiven Gruppe bei N_2), sind von Asundi mit geringer Dispersion photographiert¹⁾ worden, was wohl jedenfalls bedeutet, daß der Zustand a' nicht leicht anzuregen ist. Daß die optische Übergangswahrscheinlichkeit für den Sprung $X \rightarrow a'$ sehr klein ist, zeigen endlich die Zahlen für die geschätzte relative Intensität der verschiedenen Bandenserien, welche Mulliken²⁾ gegeben hat, nach privater Mitteilung von Birge: $X \rightarrow a$ (10), $X \rightarrow a'$ (1), $X \rightarrow A$ (10000).³⁾ Wie nun wiederholt betont wurde, muß man für die hier in Frage kommenden Elektronengeschwindigkeiten eine merkliche Proportionalität zwischen Anregungswahrscheinlichkeit durch Stoß und optischer Übergangswahrscheinlichkeit erwarten. Es ist wohl deshalb recht sicher, daß die früher gegebene Deutung des Verlustmaximums richtig ist.

1) Proc. Roy. Soc. A. **124**. S. 277. 1929.

2) R. Mulliken, a. a. O.

3) Auch die Intensitätsangaben für die übrigen Absorptionsbanden ergeben eine starke Stütze für die Richtigkeit der in meiner früheren Arbeit bei der Besprechung der Meßresultate gegebenen Deutung der übrigen gefundenen Verlustmaxima, worauf jedoch an dieser Stelle nicht näher eingegangen werden soll.

Anhang

Da in der vorangehenden Diskussion der Versuchsergebnisse wiederholt von den theoretischen Aussagen über die relative Häufigkeit verschiedener Übergänge Gebrauch gemacht worden ist, so sei das Wesentliche dieser Theorie hier noch kurz zusammengestellt. Für die spontane Übergangswahrscheinlichkeit aus einem höheren Zustand m nach einem unteren n spielt bekanntlich das entsprechende elektrische Moment eine entscheidende Rolle. Nach der Quantenmechanik sind die Komponenten dieses Momentes \mathfrak{P}_{mn} durch

$$(1) \quad P_{mn}^{(x)} = \int \sum_j e_j x_j \psi_m \bar{\psi}_n d\tau$$

zu berechnen, wo ψ_m, ψ_n die Eigenfunktionen der beiden beteiligten (nicht entarteten) Zustände, und die Summation über alle Ladungen im Molekül, die Integration über den ganzen Koordinatenraum zu erstrecken ist. Daraus bekommt man für die spontane Übergangswahrscheinlichkeit ($m \rightarrow n$)

$$(2) \quad W_{mn}^e = \frac{64\pi^4}{3\hbar c^3} \nu_{mn}^3 |\mathfrak{P}_{mn}|^2$$

mit $|\mathfrak{P}|^2 = \sum_{xyz} |P^{(x)}|^2$ (der Index e soll andeuten, daß es sich um einen Emissionsprozeß handelt). Mit der spontanen Übergangswahrscheinlichkeit ist nun, wie bekannt, die Wahrscheinlichkeit W_{nm}^a der Absorption vom unteren Zustand n bei einer Strahlungsdichte $\varrho_{\nu_{mn}}$, durch die Beziehung

$$W_{nm}^a = \frac{c^3}{8\pi\hbar\nu_{mn}^3} W_{mn}^e \varrho_{\nu_{mn}}$$

verknüpft, und somit

$$(3) \quad W_{nm}^a = \frac{8\pi^3}{3\hbar^3} |\mathfrak{P}_{mn}|^2 \varrho_{\nu_{mn}}$$

Im Falle eines Moleküls haben nun Born und Oppenheimer¹⁾ gezeigt, daß sich die Eigenfunktion irgendeines Zustandes, $\psi_{n\sigma r}$, näherungsweise in ein Produkt

$$(4) \quad \psi_{n\sigma r} = \varphi_n(x_j; \varepsilon_i; \mathcal{P}_k) \sigma_{ns}(\varepsilon_i) \varrho_{n\sigma r}(\mathcal{P}_k)$$

1) M. Born u. R. Oppenheimer, Ann. d. Phys. 84. S. 457. 1927.

zerlegen läßt, wo φ die Eigenfunktion der Elektronenbewegung bei festgehaltenen Kernen (Kernabstände ε_i), σ die der Kernschwingungen und ρ die der Rotationen ist.¹⁾ Bei der Bildung des mit dem Übergang $n's'r' \rightarrow n''s''r''$ verknüpften elektrischen Momentes nach (1) integriert man zuerst über die Elektronenkoordinaten x_j (ξ_i, η_i, ζ_i = Koordinaten des i -ten Kernes):

$$e \int (\sum_i Z_i \xi_i - \sum_j x_j) \varphi_{n'} \bar{\varphi}_{n''} dx_j = F_{n'n''}^{(x)}(\varepsilon_i \vartheta_k)$$

und

$$P^{(x)} = \int \rho_{n's'r'}(\vartheta_k) \overline{\rho_{n''s''r''}(\vartheta_k)} d\vartheta_k \int F_{n'n''}^{(x)}(\varepsilon_i \vartheta_k) \sigma_{n's'}(\varepsilon_i) \overline{\sigma_{n''s''}(\varepsilon_i)} d\varepsilon_i.$$

Maßgebend für die relative Wahrscheinlichkeit verschiedener Schwingungsquantensprünge (abgesehen von der Rotation) ist das Integral

$$(5) \quad \int F_{n'n''}^{(x)}(\varepsilon_i) \sigma_{n's'}(\varepsilon_i) \overline{\sigma_{n''s''}(\varepsilon_i)} d\varepsilon_i,$$

welches, wie von Born und Oppenheimer bemerkt und besonders von Condon²⁾ ausführlich gezeigt wurde, gerade auf das Prinzip von Franck und Condon führt.

Die Anregungswahrscheinlichkeit für Elektronenstoß, gemäß der Theorie von Born³⁾, wurde eingehend von Bethe⁴⁾ unter Benutzung der Diracschen Störungsmethode untersucht. Die Bethesche Rechnung — für Atome — läßt sich ohne weiteres auf den Fall eines beliebigen Moleküls übertragen. Zunächst erhält man für die Häufigkeit der Anregung $o \rightarrow m$ mit einer Impulsänderung p des stoßenden Elektrons (v = Elektronengeschwindigkeit vor dem Stoß)⁵⁾:

$$(6) \quad d\Phi_{om}(p) = A \cdot \frac{1}{v^3} |U_{om}|^2 p dp,$$

1) Die sechs Koordinaten ϑ_k bestimmen die Lage der Kernkonfiguration im Raum.

2) E. Condon, Phys. Rev. **32**, S. 858. 1928.

3) M. Born, Ztschr. f. Phys. **38**, S. 803. 1926.

4) H. Bethe, Ann. d. Phys. [5] **5**, S. 325. 1930.

5) Das Problem zeigt axiale Symmetrie um den Impulsvektor des einfallenden Elektrons. Bei Angabe des Absolutwertes p ist zugleich die Neigung von p gegen diese Symmetrieachse vermöge der Energie-Impuls-Beziehungen festgelegt.

wobei $e^2 U_{om}$ das dem Sprung $o \rightarrow m$ zugeordnete Integral der Wechselwirkungsenergie von Elektron und Molekül darstellt:

$$(7) \quad U_{om}(p) = \int \left(\sum_i \frac{Z_i}{R - \rho_i} - \sum_j \frac{1}{R - r_j} \right) \psi_0(r_j, \rho_i) \overline{\psi_m(r_j, \rho_i)} e^{\frac{2\pi i}{h} p R} d\tau_i d\tau d\tau_R$$

mit R = Ortsvektor des Elektrons,

ρ_i = Ortsvektor des i -ten Kernes (Kernladung Z_i),

r_j = Ortsvektor des j -ten Molekülelektrons.

Die Summationen in (7) sind über sämtliche Elektronen und Kerne im Molekül, die Integration ist über den ganzen Koordinatenraum zu erstrecken. Die Integration über den Koordinaten des stoßenden Elektrons läßt sich ganz wie bei Bethe ausführen. Man bekommt dann

$$(8) \quad \begin{cases} U_{om}(p) = \frac{h^2}{\pi p^2} \int \left(\sum_i Z_i e^{\frac{2\pi i}{h} p \rho_i} - \sum_j e^{\frac{2\pi i}{h} p r_j} \right) \\ \cdot \psi_0(r_j, \rho_i) \overline{\psi_m(r_j, \rho_i)} d\tau_i d\tau_p = \frac{h^2}{\pi p^2} M_{om}(p) \end{cases}$$

und

$$(9) \quad d\Phi_{om}(p) = \frac{B}{v^2} |M_{om}(p)|^2 \frac{dp}{p^3}.$$

Der kleinstmögliche Wert von p , p_{\min} , entsprechend Anregung ohne Richtungsänderung des stoßenden Elektrons, ist durch

$$(10) \quad p_{\min} = m v - \sqrt{m^2 v^2 - 2m(E_m - E_o)}$$

gegeben. Wie nun Bethe gezeigt hat, ist bei kleinen Ablenkungswinkeln und nicht zu großer Energietübertragung $E_m - E_o$ (entsprechend nicht zu geringer Primärgeschwindigkeit) die Größe $\frac{2\pi}{h} p r_j$, und wohl auch $\frac{2\pi}{h} p \rho_i$, genügend klein in dem Gebiet, wo ψ_o, ψ_m merklich von Null verschieden sind, damit man in (8) die Exponentialfunktionen

$$e^{\frac{2\pi i}{h} p r_j} = 1 + \frac{2\pi i}{h} p r_j + \dots$$

entwickeln, und nach dem ersten Gliede abbrechen darf. In dieser Näherung gilt

$$(11) \left\{ \begin{aligned} M_{om}(p) &= \frac{2\pi i}{h} p \int \left(\sum_i Z_i \rho_i - \sum_j r_j \right) \psi_o \bar{\psi}_m d\tau_r d\tau_p \\ &\sim \frac{2\pi i}{h} p \int \left(\sum_i Z_i \xi_i - \sum_j x_j \right) \psi_o \bar{\psi}_m d\tau_r d\tau_p \\ &= \frac{2\pi i}{h} p P_{om}^{(x)}, \end{aligned} \right.$$

letzteres, da tatsächlich die Mehrzahl aller anregenden Stöße nahe p_{\min} , also mit nur geringer Ablenkung, stattfinden. Somit findet man schließlich

$$(12) \quad d\Phi_{om}(p) \sim C |P_{om}^{(x)}|^2 \frac{dp}{p} = \frac{1}{3} C |\mathfrak{P}_{om}|^2 \frac{dp}{p}.$$

Bei hinreichender Geschwindigkeit¹⁾ ist also die Wahrscheinlichkeit der Anregung durch Elektronenstoß der optischen Übergangswahrscheinlichkeit (2), (3) proportional.

1) Die Primärgeschwindigkeit muß groß sein im Vergleich mit der Geschwindigkeit des Elektrons in der „Bohrschen Bahn“ des betreffenden Zustandes, damit das angewandte Verfahren konvergieren soll. Diese Bedingung dürfte immer dann erfüllt sein, wenn die Primärenergie viel größer als die Ionisierungsenergie für das anzuregende Elektron ist.

Swarthmore, Pennsylvania, Bartol Research Laboratory,
im Juli 1931.

(Eingegangen 30. Juli 1931)

Über die Elektronentemperaturen in Edelgasen

Von R. Seeliger und R. Hirschert

(Mit 16 Figuren)

Inhalt: I. Einleitung und Literaturübersicht. — II. Vorversuche. III. Hauptversuche. 1. Mittelwerte der Elektronentemperaturen. 2. Radiale Temperaturverteilung. — IV. Ergänzungen. 1. Messungen des Gradienten. 2. Trägerstromdichten. 3. Abweichungen von der Maxwellverteilung. — V. Diskussion der Methode und der Ergebnisse. 1. Die Methode. 2. Die Ergebnisse. — Literaturnachweise.

I. Einleitung und Literaturübersicht

Langmuir und seine Mitarbeiter haben bekanntlich in einer Reihe grundlegender Arbeiten eine neue und sehr fruchtbare Sondenmethode zur Untersuchung von Gasentladungen entwickelt.¹⁾ Von den vielen schönen Ergebnissen, die diese Arbeiten bereits geliefert haben, ist eines der wichtigsten, daß die Elektronengeschwindigkeiten in Gasentladungen nach dem Maxwell'schen Gesetz verteilt sind und daß man den Elektronen also in Analogie zu dem klassischen gaskinetischen Ansatz eine „Temperatur“ T als Maß ihrer ungeordneten kinetischen Energie zuschreiben kann. Anschließend sind dann eine ganze Reihe von Arbeiten — bis jetzt bereits ungefähr 60 — erschienen, die sich teils mit der Theorie und der Vervollkommnung der Langmuirsonden, teils mit ihrer Anwendung auf die verschiedenen Arten von Gasentladungen und deren einzelne Teile beschäftigen. So weit es sich dabei speziell um die uns hier interessierende Größe, die Elektronentemperatur, handelt, hat man zwar quantitativ und was die Variation der Entladungsbedingungen wie Gasdichte, Gasart,

1) Vgl. I. Langmuir u. H. Mott-Smith, Gen. El. Rev. 1924. S. 449, 538, 616, 762.

Stromstärke, untersuchte Entladungsteile u. dgl. anlangt, dank dieser Arbeiten bereits ein ziemlich großes Beobachtungsmaterial zur Verfügung, man kann aber bei genauerer Betrachtung damit leider nur sehr wenig anfangen. Dieses Material stellt nämlich mit wenigen Ausnahmen, zu denen wir z. B. die Arbeiten von Emeleus und Mitarbeitern rechnen möchten, kaum viel mehr als eine Sammlung von Einzeldaten dar, die sich nur auf jeweils spezielle und vor allem ungenügend definierte Entladungsbedingungen beziehen; denn gerade die Elektronentemperatur scheint, wie sich im folgenden noch zeigen wird, ganz außerordentlich empfindlich zu sein gegen Verunreinigungen des Entladungsrohres. Wir haben deshalb versucht, durch eine systematische Untersuchung bei verschiedenen Gasdichten, Stromstärken und Rohrweiten in reinen Edelgasen zuverlässige, d. h. reproduzierbare Ergebnisse zu erhalten, und zwar für die ungeschichtete positive Säule, deren Eigenschaften für die Theorie der Elektronenbewegung in Gasen von besonderer Bedeutung sind.

Über die „Temperatur“ T der Elektronen, die in der üblichen Weise durch $\frac{m}{2} \bar{v}^2 = \frac{3}{2} k T$ definiert und entsprechend dem Umrechnungsfaktor 1 Volt = 7750⁰ abs. im folgenden stets in Volt ausgedrückt sein soll, kann man außer auf indirekten Wegen sich Aufschluß verschaffen aus der Charakteristik einer Langmuirsonde. Auf alle Einzelheiten wird später in Abschnitt V noch eingegangen werden. Es sei hier nur daran erinnert, daß man bei den geeigneten negativen Sondenpotentialen aus der Sondencharakteristik unmittelbar die Geschwindigkeitsverteilung der Elektronen erhalten kann und daß für den Fall Maxwellscher Verteilung die „halblogarithmische“ Charakteristik ($\ln i, V$) — wo i der Elektronenanteil des Sondenstromes und V das Sondenpotential ist — eine Gerade ist, deren Neigung die gesuchte Elektronentemperatur gibt. Im Anhang ist eine kurze Übersicht über die Arbeiten gegeben, in denen Elektronentemperaturen nach dieser Sondenmethode bereits bestimmt worden sind. Hier möge es genügen, nur einige für das Folgende wesentliche Punkte zu erwähnen. Während die ersten Arbeiten von Langmuir und Mitarbeitern bewußt auf sehr tiefe Drucke (von der Größen-

ordnung 10^{-3} bis 10^{-2} mm Hg) beschränkt waren, ist man bald dazu übergegangen, die Sondenmethode zu benutzen nicht nur bei Drucken bis herauf zu einigen Millimetern Hg, sondern neuerdings sogar Bogenentladungen zu untersuchen die sich bei Atmosphärendruck abspielten. Ob und wie weit hierbei gewisse fundamentale Voraussetzungen der Theorie der Sonden in ihrer derzeitigen einfachsten Form überhaupt noch erfüllt und die aus den Messungen gezogenen Folgerungen zutreffend sind, scheint nirgends ernstlich diskutiert worden zu sein. Es finden sich zwar in den einzelnen Arbeiten verstreut gelegentliche Bemerkungen in dieser Richtung, man hat sich in einigen dieser Arbeiten auch durch eine geschickte Interpretation der Messungen zu helfen gesucht und so sicher wertvolle Schlüsse ziehen können, aber ein ernstlicher Versuch, die nur für den idealen Fall geltenden Ansätze Langmuirs zu verallgemeinern und sich über ihren Gültigkeitsbereich klar zu werden, ist noch nicht gemacht worden. Das hat natürlich seine guten Gründe; denn man erkennt sehr bald, daß die Durchführung der Theorie für höhere Drucke, wenn überhaupt, so nur in äußerst komplizierter Form möglich sein würde, wie dies am besten eine der letzten Arbeiten von Langmuir selbst zeigen dürfte.¹⁾

Wo sich Abweichungen der Sondencharakteristiken vom idealen theoretischen Verlauf zeigten, wurden sie entweder wie für den Fall der oft vorkommenden *S*-förmigen Charakteristiken als unangenehme Störungen einfach zur Kenntnis genommen oder in Form der geknickten Geraden gedeutet als Anzeichen für die Existenz von mehreren in sich Maxwell'schen Gruppen (primären, sekundären usw.) von verschiedener Temperatur. Vor allem aber zeigen auch die Temperaturwerte selbst, so weit überhaupt vergleichbare Daten vorliegen, sehr große und unsystematische Streuungen oder es fehlen Angaben über die Genauigkeit der angegebenen Werte. Jedenfalls haben wir nach unseren im folgenden gesammelten Erfahrungen Grund zu glauben, daß die Versuchsbedingungen meist noch nicht genügend definierte und reproduzierbare gewesen sind und daß Verunreinigungen des Füllgases oder der

1) I. Langmuir u. L. Tonks, Phys. Rev. **34**. S. 876. 1929.

Wände des Entladungsrohres dabei in erster Linie eine Rolle gespielt haben dürften. Trotzdem läßt sich als allgemeine Gesetzmäßigkeit aus diesen Arbeiten bereits entnehmen, daß die Elektronentemperatur stark von der Gasdichte abhängt, und zwar mit zunehmender Dichte abnimmt. Schon nicht mehr mit Sicherheit läßt sich ein genereller Zusammenhang zwischen der Elektronentemperatur und der Stromdichte der Hauptentladung konstruieren; vielleicht kann man folgern, daß die Elektronentemperatur mit zunehmender Stromdichte abnimmt, aber die Streuung der Meßergebnisse ist so groß und so unsystematisch, daß dies Ergebnis kaum als sichergestellt gelten kann. Auch eine dritte allgemeine Gesetzmäßigkeit, daß nämlich unter sonst denselben Bedingungen die Elektronentemperatur in verschiedenen Gasen gleichsinnig mit den Resonanzspannungen verschiedene Werte hat, ist noch recht hypothetisch.

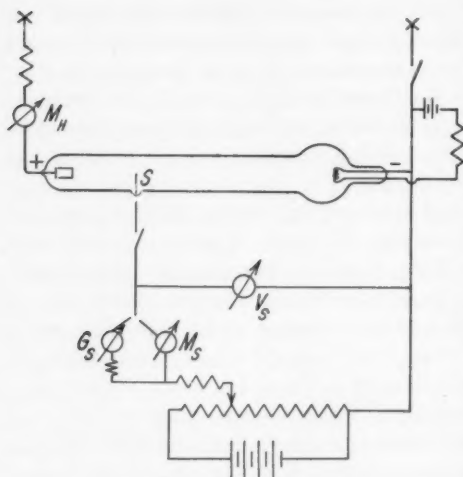
II. Vorversuche

Bei dieser Sachlage war es natürlich zunächst notwendig, durch Vorversuche die Bedingungen festzulegen, unter denen überhaupt reproduzierbare Werte für die Elektronentemperatur T erhalten werden können. Diese Reproduzierbarkeit bezieht sich, wie schon die ersten Messungen in Neon von dem üblichen und bei anderen Gasentladungsarbeiten meist ausreichenden Reinheitsgrad zeigten, auf zweierlei Dinge, nämlich auf die Form der Charakteristiken — worunter im folgenden nun immer die erwähnten halblogarithmischen Charakteristiken für die geeigneten, schwach negativen Sondenpotentiale verstanden sein sollen — und auf die T -Werte selbst. Denn man erhält auch unter scheinbar genau denselben Bedingungen einerseits durchaus nicht immer geradlinige Charakteristiken, sondern häufig S -förmige Kurven und andererseits zwar durchgehende Gerade, aus diesen aber verschiedene T -Werte, d. h. also zwar Gerade, aber Gerade von verschiedener Neigung. Wie schon hier bemerkt sei, scheint beides letzten Endes zusammenzuhängen; denn man kann es erreichen, daß man unter denselben geeigneten Entladungsbedingungen stets und gut reproduzierbar nur eine durchgehende Gerade von derselben Neigung erhält, wobei wir uns

zuletzt im allgemeinen damit begnügten, eine Reproduzierbarkeit der T -Werte bis auf 10 Proz. zu verlangen. (Ob man bei Benutzung eines Entladungsrohres aus Quarz noch wesentlich weiter kommen könnte, ist fraglich.) Außer den erwähnten S -förmigen und wohl sicher auf Verunreinigung des Füllgases oder der Rohrwand zurückzuführenden Abweichungen vom geradlinigen Verlauf der Charakteristiken erhielten wir unter bestimmten Bedingungen — worauf später noch zurückzukommen sein wird — noch Abweichungen grundsätzlich anderer Art, nämlich geknickte Gerade mit einem unteren flacheren und oberen steileren Teil. Sie traten auf auch oder wahrscheinlich sogar nur in reinsten Gasen bei kleinen Entladungsstromstärken und höheren Fülldrucken, jedoch stets ganz reproduzierbar.

Das für die Vorversuche benutzte Rohr war 50 cm lang bei 5 cm lichter Weite. Als Anode diente eine Wolframwendel oder ein Graphitzylinder von etwa 1 cm Dicke und 2 cm Länge, wie er z. B. in Gleichrichtern benutzt wird, und als Kathode eine Glühkathode, die in einer Erweiterung am Ende der Röhre untergebracht war. Als Sonde wurde teils ein Kupferzylinder von 0,7 cm Durchmesser benutzt, der durch eine Innenspülung nach Bedarf gekühlt werden konnte, teils ein grader Wolframdraht von 0,035 cm Dicke; beide Sonden reichten von der einen Rohrwand bis etwas über die Rohrachse hinaus. Außerdem wurde noch eine Sonde aus demselben Draht benutzt, die zu einer Schleife gebogen war, um sie elektrisch bis zu beliebigen Temperaturen heizen zu können. Die Schaltung ist aus Fig. 1 zu ersehen; gelegentliche Abänderungen für spezielle Messungen sind unwesentlich. Im einzelnen bedeuten: S = Sonde, M_H = Mavometer zur Messung der Hauptentladungsstromstärke, V_S = statisches Voltmeter zur Messung der Sondenspannung gegen Kathode, M_S = Mavometer zur Roheinstellung des Sondenstromes, G_S = Galvanometer zur Feinmessung des Sondenstromes. Vorweggenommen sei, daß die positive Säule natürlich stets ungeschichtet war. Laufende Schichten konnten im Drehspiegel fast immer mehr oder minder deutlich festgestellt werden, erwiesen sich aber als nicht störend; wir sind, nebenbei bemerkt, schon lange der Meinung und werden darauf a. a. O. noch eingehen, daß sie stets vor-

handen sind und daß es eine vollkommen stationäre Säule überhaupt nicht gibt. Im übrigen wurde in einer besonderen



Schaltenschema

Fig. 1

lichkeit eine geeignet parallel geschaltete Hochspannungsbatterie der Type Varta benutzt.

Wir wollen nun die Vorversuche etwas ausführlicher beschreiben, um zu zeigen, wie wir uns systematisch den sauberen Versuchsbedingungen genähert haben, die dann bei den Hauptversuchen innegehalten wurden. Es dürfte dies nützlich sein, um für weitere Messungen ähnlicher Art Hinweise zu geben.

a) Vorweggenommen sei, um die Beschaffenheit der Sonde selbst sogleich ausschalten zu können, daß in keinem Fall ein Einfluß auf die Form oder Reproduzierbarkeit der Charakteristiken festgestellt werden konnte, der von der Art der benutzten Sonde abhängt. Wir benutzten die Kupfersonde ungekühlt und gekühlt und Wolframdrahtsonden in gewöhnlichem Zustande sowohl wie nach gründlicher Reinigung durch Kathodenzerstäubung oder durch Erhitzen im Vakuum auf Weißglut.

Reihe von Vorversuchen festgestellt, daß die Konstanz der von der Stadtzentrale über ein Hg-Gleichrichter-Aggregat gelieferten recht gut geglätteten Spannung bzw. die von einer Hochspannungsdynamo stammende Spannung für die Speisung der Hauptentladung benutzt werden kann; für die entscheidenden Versuche wurde trotzdem nach Mög-

flu
Ne
blä
ist
Ve
du
ste
der
sch

lad
rob
pur
im
gef
ent
tho
Ka
zu
den
auc
abe
Urs
Ele
50

der
wir
Ent
das
heiß
rad
von
S-K
Aus
wie
mül
gen

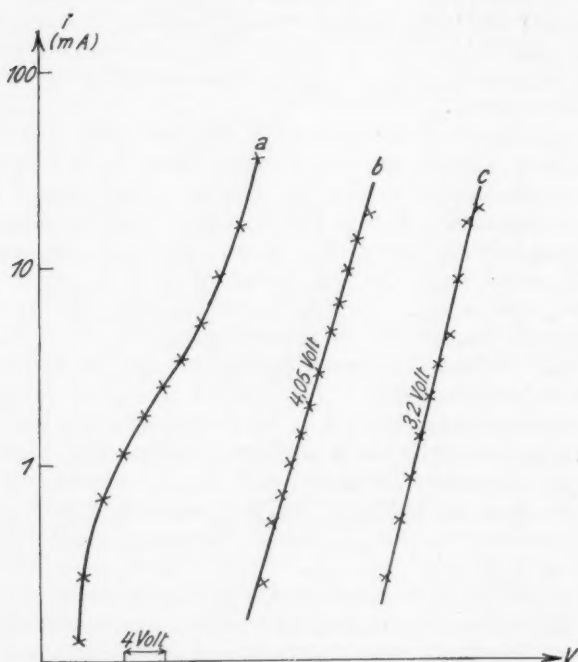
b) Füllung mit Neon aus einer Stahlbombe, Kühltasch in flüssiger Luft. Die Säule zeigte einförmig die bekannte rote Neonfarbe, nur am Säulenscheitel zeigte sich ein schwacher bläulicher Saum; wie anderweitige Versuche gezeigt hatten, ist vor allem der Scheitel der Säule sehr empfindlich gegen Verunreinigungen und schon kleine Mengen machen sich hier durch das Auftreten eines Saumes bemerkbar. Wir erhielten stets ausgeprägte und zudem schlecht reproduzierbare *S*-Kurven, deren Krümmung auch bei längerer Betriebsdauer nur wenig schwächer wurde.

c) Zirkulation über Silikagel in flüssiger Luft. Das Entladungsrohr enthielt an seinen beiden Enden je ein Ansatzrohr, durch das das Füllgas mit Hilfe einer Hg-Dampfstrahlpumpe über zwei in flüssige Luft tauchende Kühltaschen dauernd im Kreis herumgeführt werden konnte; die Kühltaschen waren gefüllt mit Silikagel, das nach Vorschrift im Vakuum bei 140° entgast worden war. Da sich Verunreinigungen an der Kathode anreichern, wurde als Zirkulationsrichtung die Richtung Kathode—Kühltasch 1—Pumpe—Kühltasch 2—Anode gewählt. Bis zu Entladungsstromstärken von 100 mA gelang es so zwar, den blauen Saum dauernd zum Verschwinden zu bringen und auch erträgliche spektrale Reinheit zu erzwingen, wir erhielten aber auch dann stets *S*-Kurven und Gerade ohne erkennbare Ursache in unregelmäßigem Wechsel und aus den Geraden Elektronentemperaturen mit einer Streuung von mehr als 50 Proz.

d) Ausheizen des Entladungsrohres in Kombination mit der Zirkulation über Silikagel. Bessere Ergebnisse konnten wir erzielen durch etwa 10stündiges Ausheizen des ganzen Entladungsrohres bei 350° unter Hochvakuum in einem über das Rohr geschobenen elektrischen Ofen. Nach dem Ausheizen erhielten wir einige Zeit lang gut reproduzierbare Gerade, aus denen Elektronentemperaturen mit einer Streuung von nur etwa 10 Proz. folgten. Dann traten jedoch bald wieder *S*-Kurven der verschiedensten Formen auf und erst erneutes Ausheizen während mindestens wieder 10 Stunden ergab wiederum dieselben Geraden; das Verfahren ist aber sehr mühsam und zeitraubend. Kein besserer Erfolg konnte übrigens erzielt werden durch eine Zirkulation über Kupferoxyd

in einem nach Vorschrift geheizten Hartglasrohr oder durch einen Ersatz des Silikagels durch aktive, in flüssiger Luft gekühlte Kohle.

e) Ausbrennen und Reinigung mit Magnesium. Gut bewährte sich endlich das folgende Verfahren. Das Entladungs-

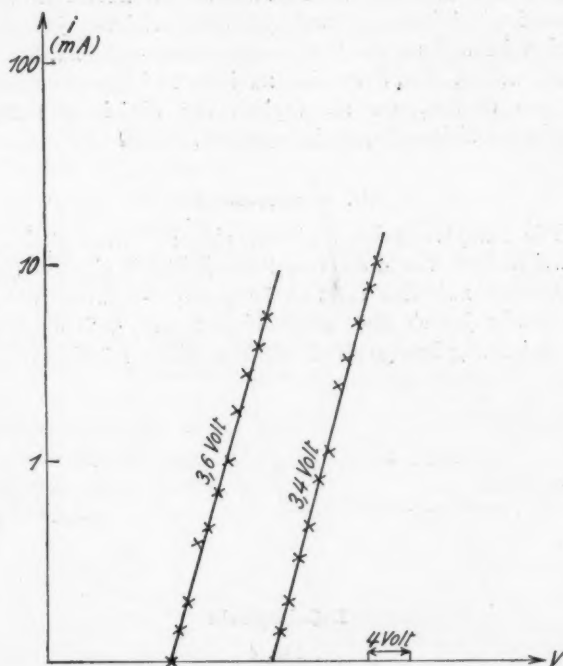


Charakteristiken in unreinem Gas

Fig. 2

rohr wurde mit einem Gemisch aus Helium und Neon auf einige mm Hg gefüllt und dann einige Minuten mit 2 Amp. belastet. Dann wurde abgepumpt auf Hochvakuum, neu gefüllt und das Ausbrennen wiederholt. Nach etwa sechs- bis achtmaliger Wiederholung dieses Prozesses konnte bereits erreicht werden, daß bis zu Entladungsstromstärken von 500 mA

fast immer gute Gerade auftraten und die aus den Geraden folgenden Elektronentemperaturen bis auf 10 Proz. — der von uns erstrebten Genauigkeitsgrenze — reproduzierbar waren. Spektral war trotzdem Wasserstoff bei den kleinsten Füll-
drucken manchmal noch eben nachweisbar. Um ihn voll-



Charakteristiken in reinem Gas

Fig. 3

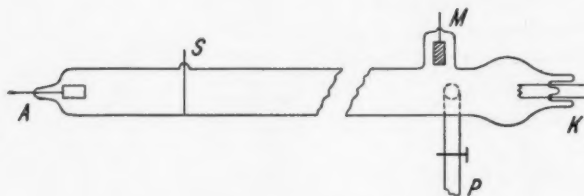
kommen und in kürzester Zeit zum Verschwinden zu bringen, wurde aus einem in der Nähe der Kathode angebrachten Queransatz durch Kathodenzerstäubung ein Strom von Magnesiumdampf durch das Entladungsrohr geschickt. Dabei erwies es sich allerdings als unbedingt notwendig, die Zer-
stäubungskathode herzustellen aus im Vakuum destilliertem

Magnesium. Natürlich muß man auch vermeiden, daß die Hauptentladung auf dem an der inneren Rohrwand niedergeschlagenen Magnesiumspiegel ansetzt.

Einige Beispiele von Charakteristiken sind in den Figg. 2 und 3 zusammengestellt. Fig. 2a zeigt eine typische S-Form im Reinigungszustande c), Fig. 2b und c zwei sehr schöne Gerade im Reinigungszustande b), deren Neigung jedoch verschieden ist und zu den Temperaturwerten 4,05 bzw. 3,20 Volt führen würde, Fig. 3 endlich zwei im Reinigungszustande e) erhaltene Gerade, die als typisch für die in den Hauptversuchen erzielten Ergebnisse gelten können.

III. Hauptversuche

Die Hauptversuche beziehen sich auf Neon und Argon in zwei Rohren von 4 cm und 2 cm lichter Weite bei (kalten) Fülldrucken zwischen 0,1 und 10 mm Hg — wobei das Entladungsrohr jedoch stets abgeschlossen war, weil die Temperatursteigerung infolge der Entladung einen möglichst kleinen



Entladungsrohr

Fig. 4

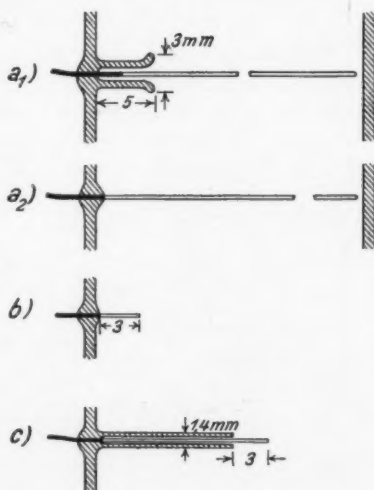
Einfluß auf die Füllgasdichte haben sollte — und bei Entladungsstromstärken von 50—300 mA. Als Sonden dienten stets Wolframdrähte von der bereits angegebenen Dicke $2r = 0,35$ mm, die entweder quer durch das Rohr reichten (lange Sonden) oder bis auf ein Stück von 3 mm Länge in ein eng anschließendes Glasröhrchen eingeschlossen waren (kurze Sonden). Die kurzen Sonden mit Hilfe einer magnetischen Verschiebung radial verschiebbar einzubauen, bewährte sich nicht, weil es schwer war, alle Störungen der Entladung zu

vermeiden; wir kehrten deshalb zu der einfacheren Anordnung mehrerer in verschiedenen Achsenabständen angeordneten Sonden zurück, wenn wir die radiale Temperaturverteilung messen wollten. Eine Skizze des Aussehens der benutzten Entladungsröhre gibt die Fig. 4; *S* ist die Sonde, *M* die Reinigungsvorrichtung (Magnesiumzerstäubung), *P* das zur Pumpe, zum Gaseinlaß und zum Manometer führende Rohr.

Wie schon erwähnt, haben wir eine Reproduzierbarkeit und Genauigkeit der Temperaturwerte bis auf 10 Proz. erstrebt und im allgemeinen auch erreicht. Wir glauben, daß darüber hinauszugehen einen unverhältnismäßig großen Aufwand an Mitteln und Zeit erfordert hätte, weil für alle zur Zeit in Betracht kommenden Fragen ein Fehler, der nicht größer als der angegebene ist, tatsächlich noch keine Rolle spielt. Vielfach konnte sogar eine noch größere Genauigkeit erzielt werden, nur in einzelnen Messungen eine etwas geringere.

1. Mittelwerte der Elektronentemperaturen

Die Messungen mit den langen Sonden, von deren beiden Formen die Fig. 5 a eine Maßskizze gibt, geben zunächst, solange über die radiale Verteilung der Temperaturen nichts bekannt ist, nur einen Mittelwert über den ganzen Rohrquerschnitt, wenn auch die vorzügliche Geradlinigkeit der erhaltenen Charakteristiken bereits darauf hindeutet, daß eine merkliche radiale Inhomogenität tatsächlich nicht vorhanden ist. In Neon und Argon konnten wir gute Meßreihen erhalten,



Sondenformen

Fig. 5

in Helium wurden nur gelegentlich zur Orientierung einzelne Punkte gemessen, weil sich hier aus noch unbekannten Gründen Schwierigkeiten einstellten. Im 4-cm-Rohr konnten noch bei 300 mA gute Werte erhalten werden, im 2-cm-Rohr lagen die Dinge wegen der größeren Stromdichte ungünstiger und schon

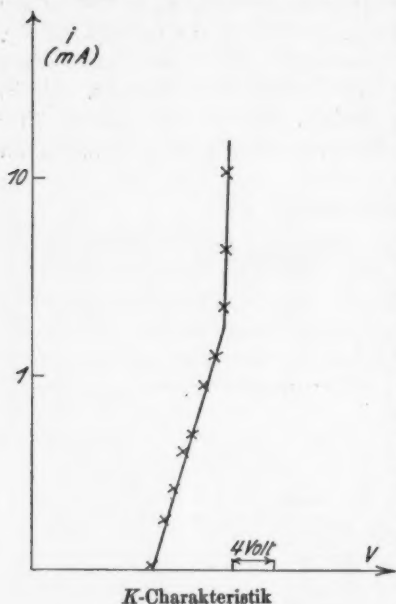


Fig. 6

oberhalb von ungefähr 200 mA machten sich hier Störungen bemerkbar. Neon war im allgemeinen leichter zu untersuchen als Argon, zudem konnte im 2-cm-Rohr in Argon mit den zur Verfügung stehenden Mitteln eine stetige Entladung nur bis zu etwa 4 mm Druck aufrechterhalten werden. S-förmige Charakteristiken konnten in den reinen Gasen ganz vermieden werden, aber bei kleinen Stromstärken und höheren Drucken, und zwar in Argon bereits erheblich früher als in Neon, traten ganz regelmäßige Charakteristiken auf, die aus zwei verschieden ge-

neigten geradlinigen Stücken bestanden; die Fig. 6 zeigt eine solche „K-Form“, gekennzeichnet durch den Knick, z. B. für Neon im 4-cm-Rohr bei 100 mA und 20 mm Hg.

Eine typische Meßreihe ist in der folgenden Tabelle wiedergegeben (T in Volt).

Ein Vergleich der in den beiden Rohren bei jeweils demselben Druck und derselben Stromstärke gemessenen Temperaturen ergab innerhalb der Fehlergrenzen von 10 Proz. dieselben Werte. Auch eine Wiederholung in einem Rohr, das aus einem je 25 cm langen Stück von 4 cm bzw. 2 cm

Neon					Argon				
p (mm Hg)	i (mA)	50	100	300	p (mm Hg)	i (mA)	50	100	300
0,1		10,8	9,8	—	0,1		2,90	2,94	2,22
0,2		6,3	6,7?	5,6	0,4		2,7	2,35	2,2
0,4		4,8	5,2?	3,6	0,65		2,1	1,9	1,9
0,65		4,25	3,9	3,15	1		1,75	1,75	1,7
0,8		3,7	3,5	2,9	2		K	1,5?	1,6
2		3,25	3,2	2,8	3,9		K	1,7	0,8?
4		2,6	2,6	2,55	10		K	K	1,04
11		K	2,1	1,95					
20		K	K	2,1					

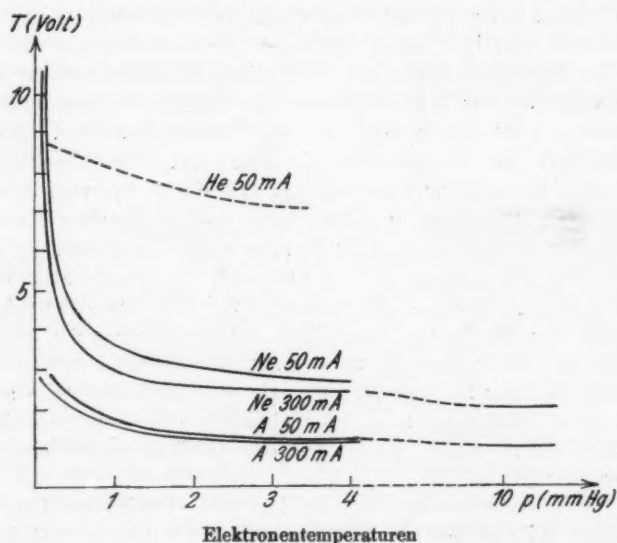


Fig. 7

Weite zusammengesetzt war, ergab dies Resultat; wenn man hierbei auch wegen der in den beiden Röhren verschiedenen Gastemperaturen vollkommene Gleichheit der Gasdichte nicht erreichen kann, ist doch die Identität der Gasart gewährleistet. Grundsätzliche Bedeutung möchten wir jedoch — worauf wir in der Diskussion noch eingehen werden, — dieser Unabhängigkeit der Elektronentemperatur von der Rohrweite noch

nicht zuerkennen. Von Nutzen ist das Ergebnis aber immerhin insofern, als es zeigt, daß man die Messungen in den beiden Röhren innerhalb der erzielten Genauigkeitsgrenze zusammen verwerten kann. Die Fig. 7 gibt demgemäß ausgeglichene Kurven, die sich zwanglos durch alle Meßpunkte legen ließen; die Angaben für Helium sind weniger zuverlässig und können nur zur Orientierung dienen.

2. Radiale Temperaturverteilung

Mit Hilfe der kurzen Sonden haben wir untersucht, wie die Elektronentemperaturen radial verteilt sind; dies war natürlich auch zur Beurteilung der Messungen mit den langen Sonden methodisch von Bedeutung. Wir benutzten eine Sonde in der Rohrachse und eine Sonde dicht an der Rohrwand im 4-cm-Rohr. Nur gelegentlich wurde noch eine dritte Sonde in etwa 1 cm Entfernung von der Wand verwendet. Eine Maßskizze der Sonden gibt die Fig. 5 b, c. Die Ergebnisse lassen sich dahin zusammenfassen, daß die Temperaturen bei fast allen Messungen in Neon, Argon und Helium am Rande um nicht mehr als etwa 10 Proz. von den Temperaturen in der Achse verschieden sind, und zwar für alle Drucke zwischen 0,2 und 10 mm Hg und alle Stromstärken zwischen 50 und 300 mA.¹⁾ Wenn also überhaupt Unterschiede bestehen, liegen sie innerhalb der Genauigkeitsgrenze der Einzelmessungen und es ist deshalb schwer zu sagen, ob — wie dies die Mittelwerte aus den Einzelmessungen zeigten — ein kleiner Temperaturanstieg von der Achse zur Wand von der Größenordnung einiger Prozent reell ist.

Wie oben erwähnt wurde, hatten wir mit den langen Sonden bei den höheren Drucken und kleineren Stromstärken stets geknickte Charakteristiken (*K*) erhalten. Es ist bemerkenswert, daß mit den kurzen Sonden niemals solche *K*-Charakteristiken auftraten. Noch nicht geklärt konnte leider der Befund werden, daß zwar bei den tieferen Fülldrucken — bis zu einigen Millimeter Hg — kurze und lange Sonden übereinstimmende Werte ergaben, daß aber bei den höheren Drucken die kurzen Sonden stets größere Temperaturwerte lieferten

1) T. I. Killian, Phys. Rev. 35. S. 1238. 1930.

und zwar mit zunehmendem Druck zunehmend abweichende. Dies geht so weit, daß wir mit den kurzen Sonden zwar, wie eben erwähnt, stets sehr gute geradlinige Charakteristiken, aber überhaupt keinen monotonen Abfall der Temperaturen mit zunehmendem Druck, sondern ein Minimum in der Gegend von etwa 5 mm Hg erhielten. Dementsprechend sind die mit kurzen Sonden erhaltenen Temperaturen bei den höheren Drucken erheblich größer als die mit langen Sonden gemessenen; bei 10 mm Hg war der Unterschied schon 30 Proz. in Neon und 65 Proz. in Argon und stieg auf mehr als 100 Proz. bei 20 mm Hg. Zur Aufklärung sind weitere Versuche notwendig; auf dieses merkwürdige Verhalten der kurzen Sonden hinzuweisen, schien uns nützlich zu sein, da Sonden ähnlicher Form und zum Teil mit einem noch viel ungünstigeren Verhältnis von Dicke zu Durchmesser in anderen Arbeiten schon öfter benutzt worden sind.

IV. Ergänzungen

Zur Ergänzung der eigentlichen Temperaturmessungen haben wir noch einige Versuche angestellt, deren Ergebnisse für die Diskussion wichtig sind. Sie betreffen den Längsgradienten in der Säule, die ungerichteten Trägerströme und die Abweichungen von der Maxwellverteilung.

1. Messungen des Gradienten

Um die Zusammenhänge zwischen der Elektronentemperatur und dem Druck (d. h. der Gasdichte) theoretisch bewerten zu können, ist es notwendig, den Gradienten in der Säule unter denselben Bedingungen zu kennen, unter denen die Elektronentemperatur bestimmt wurde. Wir benutzten dazu zwei lange Sonden im Abstände von 5 cm voneinander, und zwar im 4-cm-Rohr und in dem aus zwei Teilen zusammengesetzten 4/2-cm-Rohr, deren Potentialdifferenz gegeneinander mit Hilfe eines statischen Einfadenelektrometers bestimmt wurde. Die Messungen wurden jeweils unmittelbar vor und nach einer Temperaturmessung ausgeführt, beziehen sich also auf dieselben Entladungsbedingungen wie die Temperaturmessungen. Die Ergebnisse sind, soweit sie von Interesse sind

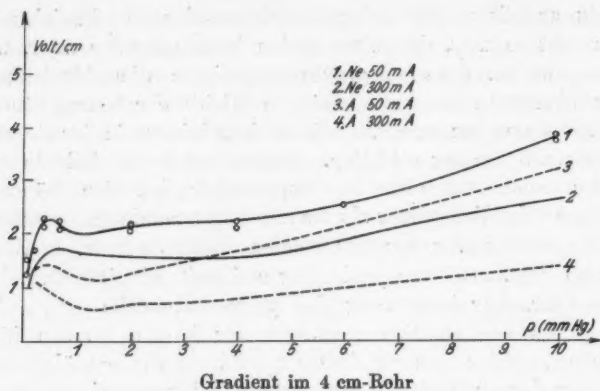


Fig. 8

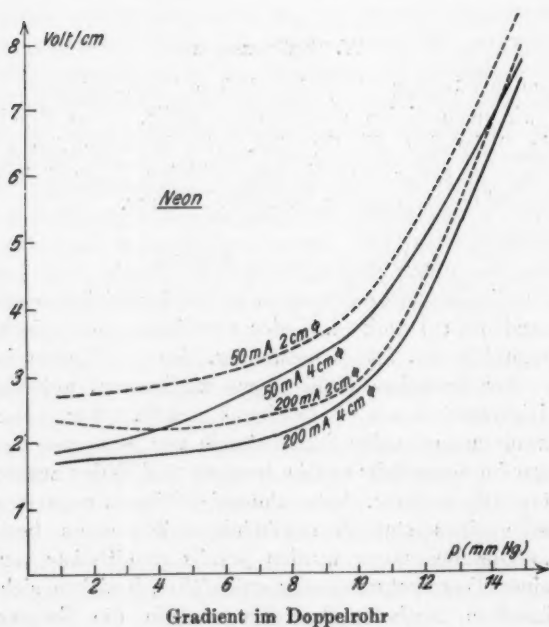


Fig. 9

für die Reduktion der Elektronentemperaturen, in den Figg. 8 und 9 dargestellt. Die Fig. 8 bezieht sich auf das 4-cm-Rohr; in eine der Kurven sind zur Orientierung über die überhaupt erzielte Reproduzierbarkeit von ± 5 Proz. die extremen Lagen der Meßpunkte eingetragen. Fig. 9 bezieht sich auf Messungen in Neon im Doppelrohr; ganz ähnlich sehen im allgemeinen die Ergebnisse für Argon im Doppelrohr auf, doch hat sich hier stets merkwürdigerweise und aus unbekannten Gründen ergeben, daß bei kleinen Stromstärken (50 mA) und den höheren Drucken ($>$ etwa 6 mm Hg) der Gradient im 4-cm-Teil um einige Zehntel Volt/cm größer ist als im 2-cm-Teil.

2. Trägerstromdichten

Aus den Messungen mit kurzen Sonden konnten noch einige Folgerungen über die radiale Verteilung der ungerichteten Elektronenstromdichten und durch Kombination mit den Temperaturmessungen dann auch über die der Elektronendichten gezogen werden. Wegen der nicht sehr großen Genauigkeit des Verfahrens können sie allerdings nur zu einer ersten Orientierung dienen. Der Elektronenanteil der Sondenstromstärke, bei der die halblogarithmische Gerade abbiegt, d. h. die Sonde Raumpotential hat, gibt durch Division mit der Sondenoberfläche die Dichte des ungeordneten Elektronenstromes. Wenn man nun an zwei Stellen der Säule im einfachsten Fall Sonden von derselben Oberfläche benutzt und berücksichtigt, daß nach früherem die Elektronentemperatur unabhängig vom Achsenabstand ist, gibt also das Verhältnis der Elektronenanteile des Sondenstromes im Abbiegepunkt der Charakteristik unmittelbar das Verhältnis der Elektronendichten selbst an jenen beiden Stellen. Für die Ionendichten liegen die Dinge nicht so einfach ganz abgesehen davon, daß über die radiale Verteilung der Ionentemperaturen noch nichts bekannt ist. Man kann nämlich zwar den „Ionenstrom“ wiederum extrapolatorisch finden, aber man weiß (nach den Untersuchungen von Morse und Uytendhoeven) nicht, wie der Sondenstrom bei den hohen negativen Sondenpotentialen — von dem aus die Extrapolation vorgenommen werden muß — aus Ionen und aus erst in der Umgebung der Sonde und an der Sondenoberfläche sekundär gebildeten Elektronen sich zusammensetzt. Es ist dies übrigens

auch der Grund, warum wir aus unseren Sondencharakteristiken noch keine bündigen Angaben über die ambipolaren Wandstromdichten machen können.

Für eine Entladungsstromstärke von 50 mA erhielten wir eine mit dem Druck rasch zunehmende Inkonzanz der Elektronendichten, und zwar in Neon für das Verhältnis $n_{\text{Achse}} : n_{\text{Wand}}$ bei $p = 0,5$ mm Hg etwa 2—3, bei $p = 20$ mm Hg etwa 15 und in Argon bei $p = 0,5$ mm Hg etwa 2, bei $p = 10$ mm Hg etwa 7—8. Für die extrapolierten Ionenstromdichten ergab sich eine ähnlich starke Zunahme von $I_{\text{Achse}} : I_{\text{Wand}}$ mit zunehmendem Druck und ferner bei demselben Druck eine Zunahme mit zunehmender Entladungsstromstärke; wenn diese verfünffacht wird, verdoppelt sich das Stromverhältnis ungefähr.

3. Abweichungen von der Maxwellverteilung

Wie wir bereits ausführlich geschildert haben, kann man es durch intensive Reinigung des Füllgases und des Entladungsrohres erreichen, daß *S*-förmige Charakteristiken überhaupt nicht mehr auftreten. Dies führt eigentlich schon zwangsläufig zu der Folgerung, daß die *S*-Formen Verunreinigungen irgendwelcher Art zuzuschreiben sind, und es lag nahe, nun umgekehrt durch absichtliche Verunreinigung solche *S*-Formen künstlich zu erzeugen. Über einige Versuche, die wir in dieser Richtung angestellt haben, soll kurz berichtet werden, weil die Ergebnisse ziemlich überraschende waren.

Wir benutzten dasselbe 4-cm-Rohr wie bei den Hauptversuchen, und zwar jeweils unmittelbar nach diesen, mit einer langen und zwei kurzen Sonden. Zumischung von Wasserstoff mit Hilfe eines in Wasserstoff wechselstromgeheizten Palladiumrohres bis zu 8 Proz. ergab nach wie vor gut geradlinige Charakteristiken und keine merklich anderen Temperaturwerte als in reinem Gas und dies, obgleich zuletzt im Neon die Säule einen deutlichen blauen Saum und eine bereits nach Rosa hin geänderte Farbe, in Argon eine durchweg blaue Farbe zeigte. Denselben negativen Erfolg hatte es, wenn das Rohr etwa 20 Min. lang mit Luft von Atmosphärendruck gefüllt, dann abgepumpt und mit reinem Edelgas gefüllt wurde, obgleich die Säule dann auch in Neon nicht mehr die typisch rote, sondern blaue Färbung hatte. Wurde das Rohr jedoch einige Minuten

mit hohen Strömen von rund 0,5 Amp. belastet, wobei die Rohrwände sehr heiß wurden, so traten (in demselben Gas) sogleich *S*-Kurven auf. Man wird daraus schließen können, daß nicht so sehr die Reinheit des Füllgases, sondern vor allem der Zustand der inneren Rohrwand verantwortlich zu machen ist für das Auftreten von *S*-Kurven, aber ferner, daß auch nicht die Abgabe von Wasserstoff oder Luft durch die Rohrwand das maßgebende Ereignis sein kann. Immerhin deutet die Gesamtheit der bei der Ausarbeitung der Reinigungsmethoden gemachten Erfahrungen darauf hin, daß von der Rohrwand irgendeine störende Verunreinigung abgegeben wird. Ist die Rohrwand erst einmal „rein“, so ist es — vorausgesetzt, daß sie nicht höher erhitzt wird als bei dem Reinigungsprozeß selbst — gar nicht so leicht, sie wieder „unrein“ zu machen. Wir haben bei anderweitigen Versuchen über die Kontraktion der Säule in reinen Edelgasen ganz ähnliche Erfahrungen gemacht und auch im Verlauf dieser Arbeit gelegentlich in einem bereits reinen Rohr trotz mehrwöchigen Liegens in freier Luft sogleich gute geradlinige Charakteristiken erhalten.

Die hier auftauchenden sicher interessanten Fragen weiter zu verfolgen, lag nicht im Plan dieser Arbeit, in der wir lediglich danach gestrebt hatten, Bedingungen empirisch zu finden, unter denen reproduzierbare Messungen von Elektronentemperaturen überhaupt durchgeführt werden können. Wir hoffen, bei der geplanten Fortführung dieser Untersuchungen aber auch hier noch Klarheit schaffen zu können; die schönen Untersuchungen von Hiedemann¹⁾ über die Bildung von Siliciumwasserstoffen in Entladungen legen vielleicht gewisse theoretische Vorstellungen über die Rolle der Rohrwand nahe.

V. Diskussion der Methode und der Ergebnisse

Der Diskussion der Ergebnisse selbst wollen wir aus den schon in der Einleitung angedeuteten Gründen eine Diskussion der benutzten Methode vorausschicken; daß diese etwas ausführlicher gehalten ist, dürfte gerechtfertigt sein dadurch, daß unerwarteterweise in der Literatur in zusammenfassender Darstellung kaum etwas zu finden ist.

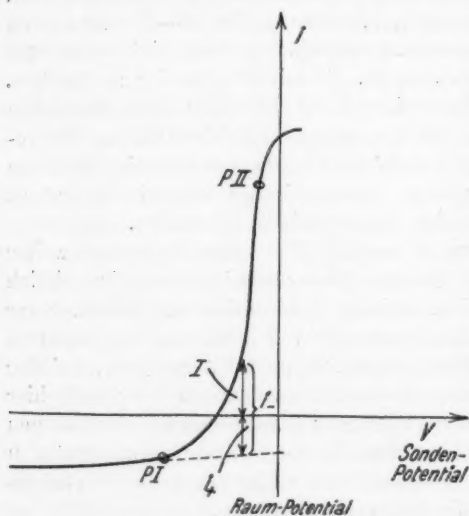
1) E. Hiedemann, Ann. d. Phys. [5] 8. S. 456. 1931.

1. Diskussion der Methode

Die Methode der Temperaturbestimmung aus der Neigung der halblogarithmischen Charakteristik benutzt die bekannte Relation zwischen dem Elektronenanteil i_- des Sondenstromes und dem Sondenpotential V :

$$(1) \quad \ln i_- = \text{const} + \frac{eV}{kT}^1,$$

i_- kann man mit hinreichender Genauigkeit aus dem der Messung zugänglichen totalen Sondenstrom $I = |i_- - i_+|$ durch eine lineare Extrapolation des Ionenstromanteils i_+ in das hier



Schema der Sondencharakteristik

Fig. 10

ladungsschicht vor der Sonde oder an der Sondenoberfläche erzeugt worden sind; allerdings ist es notwendig, daß dieser Anteil konstant, d. h. unabhängig vom Sondenpotential ist. Auch V muß, da es hier nur auf die Neigung der $(\ln i_-, V)$ Kurve ankommt, nicht auf das zunächst noch

in Betracht kommende Gebiet mä-
Biger negativer
Sondenpotentiale
finden. Wesent-
lich ist dabei, daß
das zu dem ge-
messenen Sonden-
strom I zu addie-
rende i_+ (vgl. die
schematische Fi-
gur 10) in Wirk-
lichkeit nicht der
reine, von außen
kommende Ionen-
strom zu sein
braucht, sondern
auch noch einen
Anteil an Sekun-
därträgern ent-
halten kann, die
erst in der Raum-

1) H. Mott-Smith u. I. Langmuir, Phys. Rev. 28. S. 727. 1926.

unbekannte Raumpotential in der Umgebung der Sonde bezogen werden, sondern kann von irgendeinem festen Potentialwert, also z. B. vom Potential der Kathode aus, gerechnet werden. Im übrigen gilt — Maxwellsche Verteilung der Elektronengeschwindigkeiten ist natürlich vorausgesetzt — die Relation (1) im Gebiet verzögernder Sondenfelder, unabhängig von der Potentialverteilung in der um die Sonde liegenden positiven Raumladungsschicht; dies hängt letzten Endes damit zusammen, daß es keine geschlossenen inneren Elektronenbahnen in der Schicht gibt, die nicht auf der Sonde endigen.

Die Theorie in dieser einfachen Form hat bekanntlich eine Reihe von Voraussetzungen implizite zur Grundlage, und es muß von Fall zu Fall untersucht werden, wie weit diese unter den jeweiligen Versuchsbedingungen erfüllt sind. Dies ist insbesondere für die im vorhergehenden beschriebenen Messungen notwendig, weil wir mit Entladungen gearbeitet haben, die sich in Gasen von größenordnungsmäßig höheren Dichten abspielten als die von Langmuir benutzten und von ihm als zu unbedenklicher Anwendung jener Theorie geeignet bezeichneten. Außerdem sind erst in letzter Zeit einige Vorgänge in der Raumladungsschicht und an der Sondenoberfläche erkannt und diskutiert worden, die bei der Auswertung der Messung eine beachtliche Rolle spielen können. Wir diskutieren im folgenden die einzelnen in Betracht kommenden Fehlerquellen, und zwar zunächst immer unter der Voraussetzung, daß die Elektronen Maxwellsche Geschwindigkeitsverteilung besitzen. Da uns hier zunächst nur Messungen interessierten, bei denen — wie z. B. in reinem Neon bis hinauf zu Fülldrucken von mehr als 10 mm Hg — lineare (halblogarithmische) Charakteristiken erhalten wurden, ist dies das Gegebene, und es scheint uns die Fragestellung also vielmehr die zu sein, wann und warum eine Maxwellverteilung trotz jener Störeffekte in einer linearen Charakteristik ebenso wie im idealen Fall zum Ausdruck kommt. Anschließend sollen dann erst die Gründe für Abweichungen von der Linearität untersucht werden.

Die einschneidendste der Voraussetzungen für die Gültigkeit der Langmuirschen Sondentheorie ist, daß die Ladungsträger in der Raumladungsschicht keine Zusammenstöße mit den Gasteilchen erleiden. Dies ist der Fall, wenn die mittlere

freie Trägerweglänge λ groß ist gegen die Schichtdicke d und es ist dann zugleich gewährleistet, daß die Träger aus Entladungsteilen kommen, in denen die Verhältnisse praktisch noch ungestört durch die Sonde sind. Genügend kleine Gasdichte ist also eine hinreichende Bedingung; ob sie auch eine notwendige ist, ist eine andere Frage, auf die wir noch zurückkommen. (Nebenbei sei noch eine andere Bedingung erwähnt, nämlich die, daß durch Abzapfung des Sondenstromes die Entladung an sich nicht merklich gestört werden darf. Diese Bedingung verlangt, daß man die Sondenströme möglichst klein macht im Verhältnis zum eigentlichen Entladungsstrom, und dies ist der Grund, warum dünne Zylindersonden zu benutzen vorteilhaft ist und wir mit dem Sondenstrom nie höher als bis zu 10 Proz. des Entladungsstromes gegangen sind).

Die mittleren freien Trägerweglängen kennt man aus den Messungen des Wirkungsquerschnitts, und es wäre also das Einfachste, die Schichtdicke unmittelbar optisch zu messen und dann mit jenen Werten zu vergleichen. Leider ist aber der Schichtdunkelraum gerade für den hier interessierenden Teil der Charakteristik bereits sehr dünn und zudem wenig ausgeprägt. Man kann lediglich für höhere negative Sondenpotentiale optisch feststellen, daß seine Dicke d sicherlich nicht größer als ein bestimmter Wert ist, und muß nun versuchen, dies mit theoretischen Überlegungen geeignet zu kombinieren, um zu bestimmteren Aussagen zu gelangen. Ein erster Schritt dazu ist, daß man die Ergebnisse der Langmuirschen Rechnungen übernimmt und zusieht, ob, d. h. bis hinauf zu welchen Fülldrücken sich $d < \lambda$ ergeben würde. Wir haben dazu auf dem interessierenden Teil der Charakteristik zwei Punkte PI und PII ausgewählt (vgl. Fig. 10), wo derartige Schlüsse zu ziehen möglich ist. In Punkt I ist der Sondenstrom praktisch nur Ionenstrom, und man kann deshalb die Raumladungsgleichung

$$i = \frac{2\sqrt{2}}{9} \sqrt{\frac{e}{m}} \cdot \frac{V^{3/2} \left(1 + 0,025 \sqrt{\frac{T}{V}}\right)}{r \beta^2},$$

$$\beta = \ln \frac{r}{a} - 0,4 \left(\ln \frac{r}{a}\right)^2 + 0,09 \left(\ln \frac{r}{a}\right)^3 \pm \dots,$$

in der sich nun natürlich alles auf die positiven Ionen bezieht, anwenden, und zwar dann, wenn $\eta > 2$ und $\frac{r^2}{a^2 - r^2} \eta > 2$ ist, wo zur Abkürzung $\eta = \frac{eV}{kT}$ gesetzt ist und r der Sondenradius, a der Schichtradius ist. Wenn die genannten Bedingungen nicht mehr erfüllt sind, gilt nicht mehr die Raumladungsgleichung, sondern es spielt die Planetenbewegung der Träger in der Schicht eine Rolle, und man muß dann auch hier die nachfolgend für den Punkt II benutzte kinematische Beziehung bzw. geeignete Näherungsdarstellungen dieser Formel anwenden. Das Sondenpotential V , das nun natürlich auf das Raumpotential bezogen werden muß, kann man genügend genau aus dem Knick in der Charakteristik bestimmen, i_+ kann man unmittelbar messen, unbekannt ist aber zunächst noch die Ionentemperatur T (vorausgesetzt, daß es überhaupt eine solche Größe gibt). Man wird aber wohl sicher alle möglichen T -Werte erfassen, wenn man dafür etwa die Grenzen $5 \cdot 10^3$ und 10^4 ansetzt und die Rechnungen für diese Grenzwerte durchführt. Einen weiteren Anhalt gibt die optische Beobachtung des Schichtdunkelraums, aus der man eine obere Grenze für a/r angeben kann. In Punkt II kann die Schichtdicke nur kleiner sein als in Punkt I, und man hat deshalb aus den Betrachtungen für Punkt I bereits eine obere Grenze für die Schichtdicke in II. Man kann aber nicht wissen, wie tief der tatsächliche Wert unter dieser Grenze liegt, und es ist jedenfalls nützlich, hierüber Genaueres zu erfahren. Dazu kann nun, ebenfalls angewendet auf den Ionenstrom, die Beziehung dienen

$$i = \left(2 \pi r n e \sqrt{\frac{kT}{2\pi m}} \right) \left[\frac{a}{r} \Phi \left(\sqrt{\frac{r^2}{a^2 - r^2}} \eta \right) + e^\eta \left(1 - \Phi \left(\sqrt{\frac{a^2}{a^2 - r^2}} \eta \right) \right) \right],$$

$$\Phi(x) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^x e^{-z^2} dz,$$

die für beschleunigendes Sondenfeld gilt. i kann man wie stets durch eine lineare Extrapolation genügend genau finden, für T kann man wieder die oben angegebenen Grenzen be-

nutzen, und die Ionendichten kann man in bekannter Weise aus Sondenmessungen finden.

Wir haben die skizzierten Rechnungen und die dazu nötigen Messungen für Neon durchgeführt für Fülldrucke zwischen 0,1 und 20 mm Hg; natürlich handelte es sich dabei gar nicht um die Gewinnung sehr genauer Werte für die Schichtdicke, sondern, dem erstrebten Endziel entsprechend, nur um eine — allerdings quantitative — Orientierung. Die Ergebnisse lassen sich folgendermaßen zusammenfassen. Für die stets benutzten Wolframsonden von $1,75 \cdot 10^{-2}$ cm Radius liegt in Punkt I die Schichtdicke d zwischen $5 \cdot 10^{-2}$ und $10 \cdot 10^{-2}$ cm, in Punkt II zwischen $0,03 \cdot 10^{-2}$ und $0,20 \cdot 10^{-2}$ cm. Wenn man für die mittlere freie Elektronenweglänge λ aus den von Kollath¹⁾ zusammengestellten Werten des Wirkungsquerschnitts bei 1 mm Hg und 0° C den Wert 10^{-1} cm ansetzt, kann man also folgern, daß für Punkt I $d = \lambda$ würde für einen Druck von etwa 1 mm Hg, für Punkt II von etwa 50 mm Hg. Es ist demnach die Bedingung $d < \lambda$ auf dem linken Teil des zur Diskussion stehenden Charakteristikenteils erfüllt für Drucke von etwa 1 mm Hg an abwärts, auf dem rechten Teil aber sogar für alle von uns benutzten Fülldrucke (≤ 20 mm). Für Helium ist die ganze Situation nicht wesentlich anders, für Argon aber ungünstiger wegen der beträchtlich kleineren λ -Werte.

In Wirklichkeit gibt es nun eine Reihe von Vorgängen, durch die eine Störung der idealen, in der Langmuirschen Theorie vorausgesetzten Verhältnisse bewirkt wird. Es interessieren uns hier zunächst nur die Effekte, die von Einfluß auf die Schichtdicke $d = a - r$ selbst sind; teils vergrößern sie d , teils verkleinern sie es. Die strengere theoretische Diskussion ist äußerst kompliziert, man kann aber durch verhältnismäßig einfache Überlegungen bereits zu gewissen Abschätzungen gelangen und dadurch die vorhergehenden Überlegungen in erwünschter Weise ergänzen.

Eine Auslösung von Sekundärelektronen aus der Sondenoberfläche kann bei den kleinen von uns benutzten Sondenpotentialen von höchstens $|25|V$ sicher keine merkliche Ände-

1) R. Kollath, *Phys. Ztschr.* **31**. S. 985. 1930.

rung der Schichtdicke verursachen.¹⁾ Auch die von Morse und Uyterhoeven untersuchte Neubildung von Trägern²⁾ wird schlimmstenfalls eine Änderung um etwa 100 Proz. mit sich bringen; beide Effekte wirken in dem Sinne, daß sie d vergrößern gegenüber dem aus der Raumladungsgleichung berechneten Wert. Ein dritter Effekt ist zurückzuführen auf die Zusammenstöße zwischen den Trägern des Sondenstromes und den Füllgasatomen, wodurch die Verweilzeit der Träger in der Schicht vergrößert wird und also ihre Raumladungswirkung zunimmt. Man kann die Sachlage allerdings nur in den beiden Grenzgebieten des hier stets zur Diskussion stehenden steil aufsteigenden Teils der Charakteristik, wo die Trägerströmung praktisch unipolar ist, ohne weiteres übersehen und qualitativ eine Zusammenziehung der Schicht, d. h. eine Verkleinerung von d voraussagen. Die quantitative Durchrechnung ist möglich, wenn die Träger in der Schicht sehr oft zusammenstoßen und wenn man die Kinetik dieser Stöße kennt, also z. B. annehmen kann, daß die Mehrzahl der Stöße nach den Gesetzen des elastischen Kugelstoßes erfolgt, wie dies in erster Näherung zutreffen dürfte. Mc Curdy hat für Zylindersonden die Rechnungen für Ionen in erster Näherung durchgeführt³⁾ und an Stelle der idealen Raumladungsgleichung

$$i_0 = \frac{2\sqrt{2}}{9} \cdot \sqrt{\frac{e}{m}} \cdot \frac{V_0^{3/2}}{r\beta^2},$$

die folgende erhalten

$$i = \frac{3}{8} \sqrt{\frac{e}{m}} \cdot \sqrt{\frac{L}{2,15}} \cdot \frac{V^{3/2}}{(aB)^{1/2}},$$

wo L und m die mittlere freie Weglänge und die Masse der Ionen und B eine als Reihe darstellbare Funktion von $\frac{r}{a} =$ Sondenradius/Schichtradius ist. Der Vergleich der beiden Formeln zeigt, daß für denselben Strom und dieselbe Spannung zwischen den beiden Schichtradien a_0 (ohne Zusammenstöße) und a (mit Zusammenstößen) die Relation besteht

$$1,23 \cdot (aB)^{1/2} = r\beta^2 \left(\frac{a_0}{r} \right) \cdot \sqrt{L}.$$

1) Vgl. R. Seeliger, Phys. Ztschr. 30. S. 527. 1929.

2) P. Morse u. W. Uyterhoeven, Phys. Rev. 31. S. 827. 1928; W. Uyterhoeven, Proc. Nat. Acad. 15. S. 32. 1929.

3) W. H. Mc Curdy, Phys. Rev. 27. S. 157. 1926.

Mit Hilfe der von Langmuir und Blodgett bzw. Mc Curdy tabulierten Werte von β bzw. B kann man diese transzendente Gleichung lösen und erhält so für jeden Strom und jedes Sondenpotential eine Beziehung zwischen dem idealen Schichtradius (a_0) und dem durch Zusammenstöße verkleinerten Schichtradius (a), und zwar für jedes gegebene L , d. h. für jeden gegebenen Fülldruck. Als Beispiel ist dies für den von uns stets benutzten Sondenradius $r = 1,75 \cdot 10^{-2}$ cm und für Neon in Fig. 11 durchgeführt, wobei für L der Wert 10^{-1} cm (für

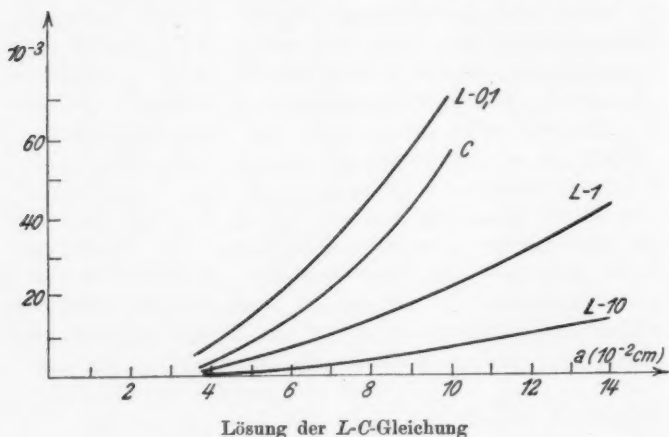


Fig. 11

$p = 1$ mm Hg) benutzt wurde. Es sind als Abszissen aufgetragen die Schichtradien a_0 bzw. a , als Ordinaten die Werte der rechten (L) bzw. der linken (C) Seite der transzendenten Gleichung. Als Parameter dient — natürlich nur für die L-Kurven — der Fülldruck in Millimeter Hg. Wenn die C-Kurve über der L-Kurve liegt, so bedeutet dies, daß der Schichtradius durch die Zusammenstöße verkleinert wird ($a < a_0$), und man kann die Verkleinerung $a_0 - a$ unmittelbar aus den Abszissendifferenzen ablesen. Man sieht, daß für $p = 0,1$ mm Hg die Voraussetzungen für die Formel von Mc Curdy augenscheinlich noch nicht genügend erfüllt sind, daß aber für höhere

Drucke stets $a < a_0$ ist, und daß durch die Stöße der Schichtradius für $p = 1 \text{ mm. Hg}$ um etwa 30 Proz., für $p = 10 \text{ mm Hg}$ um etwa 50 Proz. verkleinert wird. Eine analoge Überlegung für Elektronen, d. h. für den Punkt II in Fig. 10, kann nur noch angenähert gelten. Überschlagsweise fanden wir z. B. für $p = 10 \text{ mm Hg}$ eine Verkleinerung von etwa 70 Proz. Soweit es sich nur um die Schichtdicke und die Erfüllung der Bedingung: keine Zusammenstöße in der Schicht handelt, ist also alles in allem die Situation durchaus nicht so ungünstig, wie man von vornherein vielleicht hätte erwarten können. Nur im linken Teil des für die Temperaturbestimmung der Elektronen in Betracht kommenden Teils der Charakteristik und auch hier nur für Drucke oberhalb von etwa 1 mm Hg ist mit einer größeren Zahl von Zusammenstößen in der Schicht zu rechnen.

Nun haben wir aber tatsächlich bis hinauf zu Drucken von fast 20 mm Hg in Neon und zu entsprechend kleineren Drucken in Argon stets sehr schöne gerade halblogarithmische Kurven erhalten und werden dies nach wie vor als einen Beweis für eine Maxwellverteilung der Elektronengeschwindigkeiten und für die Brauchbarkeit der benutzten Methode anzusehen geneigt sein. Wir werden deshalb die in der Schicht und an der Sondenoberfläche auftretenden Störeffekte, die im vorhergehenden nur vom Standpunkte der Schichtdickenfrage diskutiert wurden, nun noch von anderer Seite her betrachten müssen, nämlich speziell in Hinblick auf die Frage, wie sie die Form der Charakteristik beeinflussen können. Wir werden also versuchen zu verstehen, ob und wie weit sich auch außerhalb des idealen Langmuirgebietes eine Maxwellverteilung unverzerrt in der Sondencharakteristik widerspiegeln kann; denn daß durch eine zufällige Verkettung sonderbarer Umstände eine Maxwellverteilung vorgetäuscht wird, kommt ernstlich wohl nicht in Betracht. Wir diskutieren im Sinne dieses Programmes der Reihe nach die vorhandenen Störeffekte:

a) Eine sekundäre Elektronenemission der Sondenoberfläche würde sich dem Sondenstrom algebraisch superponieren und würde außerdem die Potentialverteilung in der Schicht ändern; sie würde zudem auch im idealen Langmuirgebiet eine Rolle

spielen und also Temperaturmessungen überhaupt illusorisch machen können.^c Der sekundäre, von der Sonde nach außen fließende Elektronenstrom kann nun in zwei Teile zerlegt werden, von denen der eine photoelektrisch oder durch einwandernde metastabile Atome ausgelöste unabhängig vom Sondenpotential ist, während der andere durch Ionen- und Elektronenstoß verursachte vom Sondenpotential abhängt. Die Ausbeute der Ionenstöße ist sehr klein und kann praktisch vernachlässigt werden, die der Elektronenstöße könnte — soweit in der Literatur bündige Angaben überhaupt vorliegen — bei höheren Elektronengeschwindigkeiten beträchtliche Werte erreichen. Von den Sekundärelektronen kann man im allgemeinen die reflektierten Elektronen nicht trennen; Mott-Smith und Langmuir haben sich bereits mit dieser Frage beschäftigt und haben gezeigt, daß wegen der Geradlinigkeit der halblogarithmischen Charakteristik bei Maxwell'scher Verteilung und der Unabhängigkeit der Geschwindigkeitsverteilung der auf die Sonde auftreffenden Elektronen vom Sondenpotential die Reflexion und Sekundäremission (infolge Elektronenstoß) die Neigung der Charakteristiken geraden nicht ändern. Der ersterwähnte, vom Sondenpotential unabhängige Teil der Sekundäremission kann nun aber die Neigung ebenfalls nicht ändern, sondern er kann lediglich eine Verschiebung der Charakteristik als Ganzes bewirken. Dasselbe gilt übrigens auch von allen Effekten, die eine Neubildung von Elektronen in der Schicht selbst bewirken, also z. B. von ionisierenden Stößen zweiter Art oder einer Volumenionisation durch Einstrahlung.

b) Die Zusammenstöße zwischen Trägern und Gasatomen in der Schicht selbst wirken teils raumladungsfeldverzerrend durch Trägerbremsung und Trägerneubildung, teils beeinflussen sie den Sondenstrom, und endlich verzerren sie die Geschwindigkeitsverteilung infolge der mit ihnen verbundenen Energieverluste. Die Effekte der ersten Art ändern die Schichtdicke und wurden bereits diskutiert. Ionisierende Ionenstöße spielen ihrer kleinen Ausbeute wegen quantitativ keine Rolle, so daß es sich nun im wesentlichen um eine Diskussion der Elektronenstöße handelt. Energieverzehrende Zusammenstöße der Elektronen in der Raumladungsschicht verzerren natürlich die Geschwindigkeitsverteilung, da die Stoßverluste nicht unab-

hängig von der Stoßgeschwindigkeit sind. Die Sondentheorie mit Berücksichtigung dieser Effekte zu erweitern, ist auch im Grenzfall sehr vieler Stöße, wo man das Problem als ein Diffusionsproblem formulieren kann, wegen der ungenügenden Kenntnis der Ausbeuten bei den unelastischen Stößen quantitativ noch nicht zu lösen. Man kann aber leicht verständlich machen, daß unter den bei unseren Messungen vorliegenden Versuchsbedingungen keine merkliche Verzerrung der Geschwindigkeitsverteilung durch die Stoßverluste zu erwarten ist, d. h. warum wir auch trotz der Zusammenstöße, und zwar (bis hinauf zu ziemlich hohen Drucken) geradlinige Charakteristiken erhalten haben. Natürlich hat dies einmal ein Ende, und wir haben auch in der Tat bei den höchsten der benutzten Drucke systematische Abweichungen von der Maxwellverteilung gefunden. Was zunächst die elastischen Stöße anlangt, so übersieht man unmittelbar, daß wegen der geringen Größe des Energieverlustes pro Einzelstoß noch bei ziemlich großen Werten von d/λ der totale Energieverlust = Stoßzahl \times Einzelverlust praktisch zu vernachlässigen ist. Gefährlicher könnten an sich die Stöße sein, die zu Quantensprüngen führen, weil sie, unelastisch verlaufend, einen großen Energieverlust pro Einzelstoß verursachen. Hier aber liegen die Dinge gerade umgekehrt wie bei den elastischen Stößen, denn es ist die effektive Stoßzahl so klein, daß wiederum der totale Energieverlust = Stoßzahl \times Einzelverlust quantitativ keine Rolle spielen kann. Wesentlich ist dabei allerdings der Umstand, daß mit zunehmendem Druck die Elektronentemperatur abnimmt und daß sie schon bei verhältnismäßig tiefen Drucken kleiner als die Resonanzspannung ist. Da die Elektronen sich in einem verzögernden Sondenfeld bewegen, ist ihre Energie beim Eintritt in die Schicht also ihre maximale Energie, und es sind deshalb in der Entladung überhaupt nur sehr wenige Elektronen enthalten — und zwar gerade bei den gefährlicheren höheren Drucken —, die in der Schicht unelastisch stoßen könnten. Zugleich wird damit verständlich, daß auch die Neubildung von Trägern in der Schicht durch Elektronenstoß quantitativ keine Rolle spielt. Zur quantitativen Orientierung über die Sachlage muß man folgendermaßen verfahren. Es sei V_s das Potential der Sonde (das hier negativ anzusetzen

ist), V_r die Resonanzspannung und V_e die der Elektronentemperatur T äquivalente Spannung $V_e = \frac{3}{2} \frac{k}{e} T$. Wenn dann

$$f(u, v) = \frac{m}{2\pi k T} \cdot e^{-\frac{m}{2kT}(u^2 + v^2)}$$

die Geschwindigkeitsverteilung der Elektronen ist, so ist

$$(a) \quad N_s = 2\pi a n \int \int u \cdot f(u, v) du dv$$

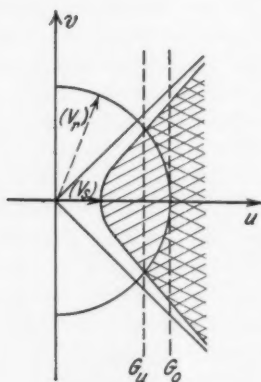
die Zahl der in die Längeneinheit der Sonde in der Zeiteinheit einströmenden Elektronen; n ist dabei die Elektronendichte und a der Schichtradius (Sondenradius = r). Die Integration erstreckt sich über das in Fig. 12 schraffierte Gebiet der u, v -Ebene. Die Ausführung der Integration gibt

$$N_s = 2\pi r n \sqrt{\frac{kT}{2\pi m}} e^{-\frac{eV_s}{kT}}.$$

Die Zahl $N_{r,s}$ der Elektronen, deren Energie $> V_r$ ist, ist gegeben durch einen mit (a) ganz analogen Ausdruck, in dem lediglich die Integration zu erstrecken ist über den Teil des in der Figur schraffierten Gebietes, der rechts von dem Kreis mit dem

Radius $R = \sqrt{\frac{2eV_r}{m}}$ liegt und

durch doppelte Schraffierung hervorgehoben ist. Die Integration ist sehr umständlich und man wird deshalb besser als Begrenzung des Integrationsgebietes die Fläche wählen, die nicht durch den R -Kreis, sondern durch eine der Geraden G_0 bzw. G_u begrenzt ist, wodurch man offenbar eine obere bzw. untere Grenze für die gesuchte Elektronenzahl erhält. Ist $V_s \geq V_r$, so haben natürlich alle Elektronen eine die Resonanzspannung überschreitende Energie. Man erhält nach einer ziemlich langwierigen Zwischenrechnung für das Verhältnis der Zahl $N_{r,s}$



Integrationsbereiche

Fig. 12

der Elektronen, deren Energie größer als V_r ist, zu der Gesamtzahl N_s der Elektronen, die beim Sondenpotential V_s überhaupt auf die Sonde treffen, den Ausdruck

$$\frac{N_{r,s}}{N_s} = \frac{2}{\sqrt{\pi}} e^{-\frac{3}{2} \frac{V_r - V_s}{V_e}} \frac{V_r - V_s}{V_e} \frac{r}{a^2 - r^2} \sqrt{\frac{3}{2} \frac{V_r - V_s}{V_e}} + e^{-\frac{3}{2} \frac{a^2 - r^2}{V_e}} \frac{V_r - V_s}{V_e}.$$

Die Fig. 13 zeigt für verschiedene Werte von a/r das Ergebnis der numerischen Rechnung. Man kann daraus entnehmen,

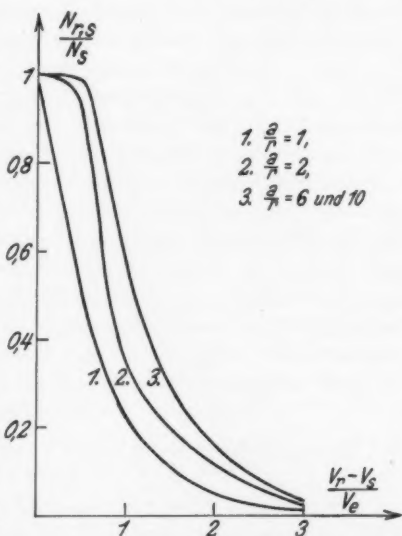
daß in der Figur schon für verhältnismäßig kleine Werte von $\frac{V_r - V_s}{V_e}$ nur ein kleiner

Bruchteil der den Sondenstrom tragenden Elektronen für unelastische Stöße in Betracht kommt. Für Neon z. B. ist die

Resonanzspannung $V_r = 17$ Volt und es müßte also, damit z. B. $N_{r,s}/N_s \leq 0,1$ ist, $\frac{V_r - V_s}{V_e} \geq 2$ sein, dies

gibt für die höchsten der von uns benutzten Drucke ($V_e = 2$ Volt), daß $V_s \leq 13$ Volt sein müßte. Ebenso ergibt sich für Argon, dessen

Resonanzspannung $V_r = 11$ Volt ist, daß $V_s \leq 7$ Volt sein muß. Zieht man noch in Betracht, daß die Ausbeute kleiner, und wahrscheinlich erheblich kleiner als 100 Proz. ist, so heißt dies, daß die oberen Teile der halblogarithmischen Charakteristiken durch die unelastischen Stöße praktisch kaum verändert werden. Erst bei Sondenpotentialen recht weit



Abschätzung der Geschwindigkeitsverteilung

Fig. 13

unterhalb des Raumpotentials könnte man eine Verzerrung erwarten, und dort haben wir auch öfter Abweichungen im Sinne eines Abbiegens konkav zur Spannungsachse gefunden, das sich vielleicht durch die unelastischen Stöße deuten läßt. Die Konzentration der metastabil angeregten Atome ist nach Ladenburg so gering (Größenordnung $1/10^4$), daß Anregungen vom metastabilen Zustande aus quantitativ wohl sicher keine Rolle spielen können.

Zum Schluß ist noch zu überlegen, warum wir in den Charakteristiken kein Anzeichen für die Elektronendrift in der positiven Säule gefunden haben, die der ungeordneten Maxwellbewegung überlagert sein muß, bzw. wie die Berücksichtigung dieser Drift die aus den Charakteristiken errechneten Werte für die Elektronentemperatur hätte beeinflussen können. Wegen der Unsymmetrie der Raumladungsschicht bei Überlagerung einer Drift über eine isotrope Maxwellverteilung ist die Theorie bisher allerdings nur durchgeführt für den Fall, daß der Schichtradius groß ist gegen den Sondenradius, aber man sieht aus den hier geltenden Formeln bereits, daß es nur auf $\alpha = I_d/I_r = \text{gerichtete/ungerichtete Stromdichte}$ ankommt, und daß dieses α nur in der zweiten und höheren Potenzen eingeht. Wenn wir die Elektronentemperatur und den Weglängengradienten kennen, können wir nun aber α unmittelbar angeben. Es ist nämlich

$$I_r = n \cdot e \sqrt{\frac{k T}{2 \pi m}}; \quad I_d = n \cdot e \frac{e \mathcal{E} \lambda}{m \bar{v}} = n \cdot e \frac{e \mathcal{E} \lambda}{\sqrt{3 m k T}}$$

und daraus, wenn man $\mathcal{E} \lambda$ und T in Volt ausdrückt,

$$\alpha = 2,15 \cdot \frac{\mathcal{E} \lambda}{T}.$$

Setzt man ganz roh abgerundet die gemessenen Werte für T und den Gradienten ein, so erhält man die folgenden Werte für α , aus denen zugleich hervorgeht, daß mit zunehmendem Druck das Verhältnis gerichteter/ungerichteter Strom abnimmt.

Neon				Argon		
p (mm Hg)	10	1	0,1	10	1	0,1
T (Volt)	2	4	10	1	2	3
\mathcal{E} (Volt/cm)	3	2	1	2	1	1
α	$3 \cdot 10^{-2}$	$2 \cdot 10^{-1}$	10^{-1}	$2 \cdot 10^{-2}$	$5 \cdot 10^{-2}$	$3 \cdot 10^{-1}$

Die Diskussion der *S*-förmigen Charakteristiken haben wir nicht im einzelnen durchgeführt; sie ist auch nur ungenau zu leisten, da man bei der Berechnung der zu ihnen gehörenden Geschwindigkeitsverteilungen die Charakteristik zweimal differenzieren muß und dies graphisch vorgenommen werden muß. An Stichproben haben wir das schon von Druyvesteyn¹⁾ angegebene Resultat ebenfalls erhalten, nämlich ein Defizit an mittelschnellen Elektronen gegenüber der Maxwellverteilung. Bemerkt sei noch, daß man das Zustandekommen der *S*-Charakteristiken, gekennzeichnet durch einen Wendepunkt (vgl. Fig. 2), nicht erklären kann durch eine Überlagerung von Maxwellverteilungen verschiedener Temperatur; man überzeugt sich davon durch eine einfache Rechnung. Hingegen könnte man die *K*-förmigen, aus zwei Geraden zusammengesetzten Charakteristiken (vgl. Fig. 6) erhalten durch Überlagerung von zwei Maxwellverteilungen, wobei man aber natürlich nicht einfach die Neigungen der beiden Stücke der Charakteristik proportional mit den reziproken Temperaturen der beiden Maxwellverteilungen setzen darf, sondern nach dem Vorgang von Langmuir und Emeleus²⁾ die Differenzströme bilden muß. Wir haben an einigen Beispielen die diesbezüglichen Konstruktionen durchgeführt und hätten so auf zwei Elektronengruppen schließen können, deren Temperaturen im Verhältnis von etwa $\frac{1}{3}$ stehen. Näher hierauf einzugehen, scheint uns aus den bereits erwähnten Gründen noch nicht an der Zeit zu sein.

b) Diskussion der Ergebnisse

Wenn man zusammenfassend alle eben diskutierten Gesichtspunkte berücksichtigt, wird man der Methode der Temperaturmessung mit Langmuirsonden noch bis hinauf zu recht großen Drucken Vertrauen schenken dürfen und die Temperaturwerte selbst innerhalb der angegebenen Fehlergrenzen für richtig halten; erst oberhalb von etwa 10 mm Hg wird man

1) F. M. Druyvesteyn, Ztschr. f. Phys. **64**. S. 781. 1930.

2) H. Mott-Smith u. I. Langmuir, Phys. Rev. **26**. S. 585. 1925; K. G. Emeleus u. N. L. Harris, Phil. Mag. **4**. S. 49. 1927; K. G. Emeleus u. W. L. Brown, Phil. Mag. **7**. S. 17. 1929.

in der Bewertung der Ergebnisse vorsichtig sein müssen. Von Interesse sind natürlich vor allem die Zusammenhänge zwischen den Elektronentemperaturen und anderen Entladungsparametern. Von diesen ist die Art des Füllgases bei den hohen hier benutzten Reinheitsgraden sicher vollkommen definiert, der Fülldruck p und die Entladungsstromstärke i sind der unmittelbaren, beliebig genauen Messung zugänglich. Demgemäß ist auch der Zusammenhang zwischen T und p bzw. i für die untersuchten Gase Neon und Argon ein eindeutiger (Fig. 7). Mit zunehmendem Druck nimmt T zuerst rasch, dann langsamer ab und erreicht schon zwischen 5 und 10 mm Hg praktisch seinen Endwert; die Abhängigkeit von der Stromstärke ist viel weniger ausgeprägt, aber es läßt sich doch sicher sagen, daß T mit zunehmendem i etwas abnimmt und zwar um so stärker, je kleiner der Druck ist. Ferner gilt für alle Drucke und Stromstärken, daß T in Neon erheblich größer als in Argon (und am größten in Helium) ist.

Mit diesen Feststellungen ist aber noch recht wenig anzufangen; denn als die maßgebende Variable ist der Weglängengradient anzusehen, zu dessen Kenntnis die Gasdichte d und der Gradient \mathcal{E} bekannt sein müssen. Hinsichtlich der Gasdichte ist zu sagen, daß die Messungen stets ausgeführt wurden bei abgeschlossenem Entladungsrohr, so daß also nur die Unterschiede der Gastemperatur innerhalb der Entladung selbst beim Übergang vom Druck zur Dichte eine Rolle spielen können. Aus den Dimensionen der benutzten Rohre und den Wandtemperaturen läßt sich abschätzen, daß man d dem aus dem kalten Fülldruck sich ergebenden d_0 gleich setzen darf mit einem Fehler, der sicher nicht größer ist als 10 Proz. Man kann also mit hinreichender Genauigkeit die Variable p proportional der Gasdichte d setzen, d. h. als die maßgebende Variable unmittelbar \mathcal{E}/p einführen, die proportional λ ist. Dies ist mindestens so genau und zuverlässig wie das von Güntherschulze mit dem Anspruch auf große Genauigkeit benutzte Verfahren¹⁾, der die Gastemperatur aus der quantitativ ganz unsicheren Warburgschen Theorie berechnet. Es sei

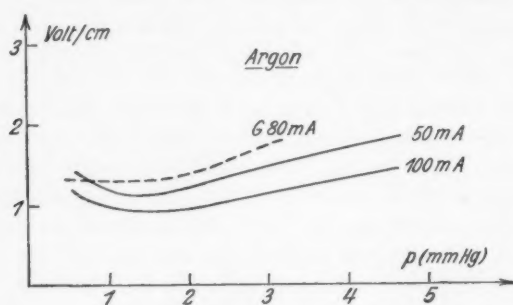
1) A. Güntherschulze, Ztschr. f. Phys. 41. S. 718; 42. S. 763. 1927.

nebenbei zu der Arbeit von Güntherschulze hier nur noch bemerkt, daß es abwegig ist, auf die Elektronenweglängen die Sutherlandsche Formel anzuwenden.

Die Ergebnisse der Gradientmessungen (vgl. Figg. 8 und 9) sehen ohne Zweifel noch nicht sehr schön aus, aber wir wüßten vorläufig noch keinen Grund dafür anzugeben, warum sie über die Reproduzierbarkeitsgrenze von 5—10 Proz. hinaus fehlerhaft sein sollten. Deshalb scheint uns auch der bei kleinen Drucken gefundene Anstieg des Gradienten mit abnehmendem Druck (Fig. 8) als solcher reell zu sein; er dürfte sich zudem wohl kaum durch Temperatureffekte erklären lassen. Ähnliche Irregularitäten, wozu auch unser S. 833 erwähnter Befund über den Gradienten im Argon im Doppelrohr bei kleinen Stromstärken und großen Drucken gehört, hat übrigens auch Güntherschulze¹⁾ gefunden, wie z. B. ebenfalls ein Ansteigen des Gradienten mit abnehmendem Druck in Neon in einem Rohr von 0,8 cm Weite bei 70 mA und insbesondere den Anstieg mit zunehmender Stromstärke in Helium in einem Rohr von 3,6 cm Weite. Im übrigen lassen sich seine Messungen mit unseren einigermaßen vergleichen, soweit sie sich auf sein Rohr von 3,6 cm Weite beziehen. In den Figg. 14 a und b sind seine Werte für 80 mA punktiert eingetragen, man sieht, daß sie teils kleiner, teils größer als unsere Werte sind. Es dürfte vorläufig nicht angezeigt sein, daran weitergehende Schlüsse zu knüpfen, wie überhaupt alle bisherigen Gradientmessungen nur mit großer Vorsicht und ohne übertriebene Ansprüche an ihre Genauigkeit verwertet werden sollten. Wir glauben deshalb — da sich bei der Formulierung des Zusammenhanges zwischen der Elektronentemperatur und dem Weglängengradienten die in der Bestimmung jeder dieser beiden Größen steckenden Fehler superponieren — daß die S. 828 erwähnte Unabhängigkeit der Elektronentemperatur von der Rohrweite wahrscheinlich einfach dadurch zu erklären ist, daß die Temperaturdifferenzen noch innerhalb der Fehlergrenzen liegen. Man wird jedenfalls diese Erklärung bei kritischer Beurteilung der ganzen Sachlage anderen hypothetischen Deutungen zunächst vorziehen, die einen

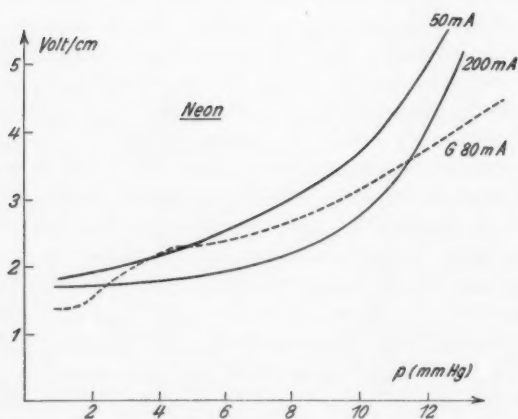
1) A. Güntherschulze, *Ztschr. f. Phys.* 41. S. 718; 42. S. 763. 1927.

spezifischen Einfluß der Wand annehmen müßten und T nicht allein von dem Weglängengradienten abhängen lassen dürften. Unter Berücksichtigung aller dieser Gesichtspunkte können



Gradient in Argon

Fig. 14a



Gradient in Neon

Fig. 14b

nun aus unseren Messungen die folgenden Ergebnisse abgeleitet werden. Eindeutig ergibt sich, daß T mit wachsendem \mathcal{E}/p zunimmt und zwar erst rasch, dann langsamer einem Endwert zustrebend, der bei etwa $\mathcal{E}/p = 10 \text{ Volt/cm} \cdot \text{mm Hg}$ praktisch

bereits erreicht ist. Aber der quantitative Verlauf des Anstieges scheint uns noch nicht genügend genau festgelegt zu sein. Wir geben deshalb in Fig. 15 nur zwei Kurven, die für Neon und Argon im 4-cm-Rohr gelten und sich auf eine Entladungsstromstärke von 100 mA beziehen; sie wurden ausgeglichen durch alle verfügbaren Meßpunkte gelegt und dürften in Argon bis auf 10 Proz., in Neon bis auf 20 Proz. in den T -Werten

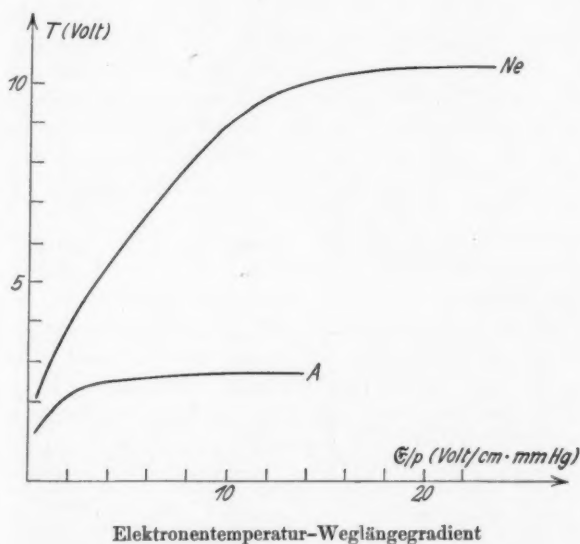


Fig. 15

richtig sein. Für 50 bzw. 300 mA liegt die Mehrzahl der Meßpunkte auf ganz ähnlichen Kurven, die etwas oberhalb bzw. unterhalb der gezeichneten verlaufen.

Daß die Elektronentemperatur überall im Rohrquerschnitt denselben Wert hat, scheint uns ganz verständlich zu sein, ebenso, daß auch noch nahe an der Rohrwand eine Maxwellverteilung besteht. Es folgt dies teils aus dem Boltzmannprinzip, und zwar nicht nur, wenn die Wand alle Elektronen vollkommen elastisch reflektieren würde, sondern auch, wenn sie alle

Elektronen absorbiert¹⁾; Schwierigkeiten würden nur auftreten, wenn eine selektive, d. h. von der Elektronengeschwindigkeit abhängende Reflexion eine wesentliche Rolle spielen würde. Noch nichts Definitives läßt sich sagen über die Abweichungen von der Maxwellverteilung, gekennzeichnet durch die *S*- und *K*-Charakteristiken, von denen vor allem die letzteren vermutlich von allgemeinerem Interesse sind.

Zum Schluß wollen wir noch kurz eingehen auf die Möglichkeiten, wie man der Elektronentemperatur auch theoretisch beikommen kann. Man kann zwar *T* rein theoretisch zur Zeit wegen der Unkenntnis der Ausbeutefunktionen und der bekannten mathematischen Komplikationen aus den Elementarprozessen noch nicht allgemein berechnen, aber man kann doch gewisse Zusammenhänge mit meßbaren Größen herstellen, von denen aus man nun weiter vordringen kann. Einen Zusammenhang solcher Art hat Ladenburg entdeckt²⁾, dem es gelungen ist, zu zeigen, daß sich (in Neon) eine Art von statistischem Gleichgewicht zwischen den verschiedenen angeregten Zuständen ausbilden kann und daß dann die Temperatur dieses Gleichgewichtes mit der Elektronentemperatur annähernd übereinstimmt. Bedingung dafür ist nach Ladenburg, daß die durch Elektronenstoß bewirkten Anregungs- und Vernichtungsprozesse alle anderen derartigen Prozesse an Häufigkeit überwiegen. Im Zusammenhang damit ist es bemerkenswert, daß die elastischen Zusammenstöße zwischen den Elektronen und den Gasatomen nach Druyvesteyn³⁾ — Ladenburg hat u. E. dies wichtigste Ergebnis der Arbeit von Druyvesteyn nicht genügend hervorgehoben — nicht hinreichen zur Herstellung einer Maxwellverteilung. Ein anderer Zusammenhang folgt nach Sommermeyer aus allgemeinen Betrachtungen über den Anteil der elastischen Elektronenstöße an der Energiebilanz der positiven Säule. Wenn nämlich die Energieverluste bei den elastischen Stößen die überwiegende Rolle spielen, muß sich die Elektronentemperatur berechnen

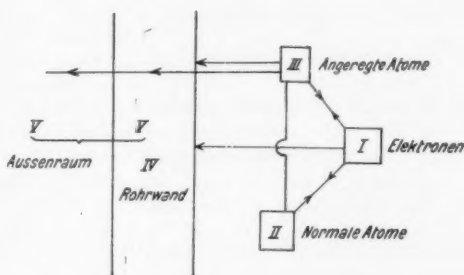
1) Vgl. H. M. Mott-Smith u. I. Langmuir, *Phys. Rev.* **28**. S. 727. 1926.

2) H. Kopfermann u. R. Ladenburg, *Naturwiss.* **19**. S. 513. 1931.

3) M. J. Druyvesteyn, *Physica* **10**. S. 61. 1930.

lassen aus den Formeln von Hertz und Compton für den stationären Endwert der Bahngeschwindigkeit der Elektronen.

Beide Zusammenhänge scheinen sich, wenn man die von uns gemessenen Elektronentemperaturen benutzt, quantitativ so gut zu bestätigen, wie man dies in Anbetracht der Schwierigkeit aller zur Nachprüfung notwendigen Messungen erwarten kann. Es ist deshalb vielleicht nützlich, sich die Situation an einem einfachen Schema¹⁾ klarzumachen (vgl. Fig. 16): Man



Schema des Energieaustausches

Fig. 16

hat es in der positiven Säule im wesentlichen zu tun mit fünf (mit Einschluß des inneren Strahlungsfeldes mit sechs) in Wechselwirkung stehenden Systemen, nämlich mit den Elektronen, den normalen Atomen, den angeregten Atomen, der Rohrwand und dem Außenraum (an den Energie durch Strahlung sowie durch Wärmeleitung und Konvektion abgegeben wird). Diese Systeme sind miteinander gekoppelt, und unter den speziellen durch Stromstärke, Druck und Rohrweite festgelegten Versuchsbedingungen, bei denen zugleich die beiden erwähnten Zusammenhänge gelten, müssen nun die Kopplungen I—II und I—III stark sein gegenüber allen anderen Kopplungen.

1) Wir wollen im übrigen einer demnächst erscheinenden Arbeit von Hrn. K. Sommermeyer nicht vorgreifen, der noch damit beschäftigt ist, für die positive Säule in Edelgasen experimentell die Wandverluste von den Volumverlusten zu trennen und die ganze Sachlage eingehender zu diskutieren. Vgl. dazu auch W. Pupp, *Ztschr. f. Phys.* **67**, S. 297. 1931.

Denn nur dann ist zu erwarten, daß sich einerseits zwischen I und III ein Gleichgewicht einstellt und andererseits die Temperatur dieses Gleichgewichts einigermaßen übereinstimmt mit der Temperatur von I, wie sie sich infolge der Kopplung I—II durch die elastischen Stöße allein einstellen würde.

Der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft und der Helmholtz-Gesellschaft haben wir zu danken für die Bereitstellung von Mitteln, der Linde Eismaschinen A.-G. für die Überlassung großer Mengen von reinem Neon und der Studiengesellschaft für elektrische Beleuchtung für vielfache Unterstützungen.

Literaturverzeichnis

(Übersicht über alle bisher erschienenen Arbeiten über Elektronen-temperaturen)

- 1) I. Langmuir u. H. Mott-Smith, Gen. Elektr. Rev. 1924. S. 449, 538, 616, 762, 810. Allgemeine Theorie der Sonden.
- 2) K. T. Compton, L. A. Turner u. W. H. Mc Curdy, Phys. Rev. 24. S. 597. 1924. Einzelne Teile der Hg-Glimmentladung. *S*-Kurven.
- 3) W. H. Mc Curdy, Phil. Mag. 48. S. 898. 1924. Ergänzungen zu 2).
- 4) I. Langmuir, Phys. Rev. 26. S. 585. 1925. Superposition von Drift und Maxwellverteilung. Elektronengruppen.
- 5) K. T. Compton u. C. Eckart, Phys. Rev. 25. S. 139. 1925. Niedervoltbogen in Argon.
- 6) A. Bramley, Phys. Rev. 26. S. 794. 1925. Geschichtete H_2 -Entladung. Starke *S*-Kurven.
- 7) W. Dällenbach, E. Gerecke u. E. Stoll, Phys. Ztschr. 26. S. 10. 1925. Sekundäremission der Sonde.
- 8) R. Rudy, Phys. Rev. 27. S. 807. 1926. *S*-Kurven?
- 9) W. H. Mc Curdy, Phys. Rev. 27. S. 157. 1926. Sondencharakteristik bei Zusammenstößen in der Schicht.
- 10) W. H. Mc Curdy u. P. Dalton, Phys. Rev. 27. S. 163. 1926. Niedervoltbogen in Helium.
- 11) L. Tonks, H. Mott-Smith u. I. Langmuir, Phys. Rev. 28. S. 104. 1926. Theorie der Lochsonden.
- 12) H. Mott-Smith u. I. Langmuir, Phys. Rev. 28. S. 727. 1926. Allgemeine kinematische Theorie der Sonden.
- 13) K. G. Emeleus u. N. L. Harris, Phil. Mag. 4. S. 49. 1927. Kathodische Teile der Glimmentladung in Argon. Elektronengruppen.
- 14) B. Trevelyan, Phil. Mag. 4. S. 64. 1927. Gitterentladung in O_2 .
- 15) I. Langmuir, Ztschr. f. Phys. 46. S. 271. 1927. Theorie der Sonden. (Comovortrag).
- 16) P. Morse u. W. Uyterhoeven, Phys. Rev. 31. S. 827. 1928. Störeffekte an der Sonde und in der Schicht in Neon.

- 17) C. Kenty, Phys. Rev. **32**. S. 624. 1928. Nachleuchten in Argon. Elektronengruppen.
- 18) J. M. Dewey, Phys. Rev. **32**. S. 918. 1928. Säule in Helium.
- 19) W. B. Nottingham, Journ. Frank. Inst. **206**. S. 43. 1928. Bewegte Sonden im Metallbogen und im Kohlebogen bei Atmosphärendruck.
- 20) W. B. Nottingham, Phys. Rev. **33**. S. 280. 1929. Kupferbogen.
- 21) C. G. Found, Phys. Rev. **34**. S. 1625. 1929. Sekundäremission der Sonden in Neon.
- 22) K. G. Emeleus u. W. L. Brown, Phil. Mag. **7**. S. 17. 1929. Elektronengruppen in den kathodischen Teilen der Glimmentladung in Neon, Argon, Wasserstoff und Sauerstoff.
- 23) K. G. u. F. M. Emeleus, Phil. Mag. **8**. S. 383. 1929. Elektronengruppen im O_2 -Glimmlicht.
- 24) W. L. Brown u. E. E. Thomson, Phil. Mag. **8**. S. 918. 1923. Kathodendunkelraum.
- 25) R. Seeliger u. H. Straehler, Phys. Ztschr. **30**. S. 527 u. 929. 1929. Theorie der Vorgänge an Sonden.
- 26) W. De Groot, Naturwissenschaften **17**. S. 13. 1929. Bemerkung zu 16).
- 27) W. B. Nottingham, Journ. Frankl. Inst. **207**. S. 299. 1929. Kupferbogen.
- 28) E. Lübecke, Ztschr. f. Techn. Phys. **10**. S. 598. 1929. Hg-Entladung.
- 29) T. I. Killian, Phys. Rev. **35**. S. 1238. 1930. Säule in Hg. Radiale Temperaturverteilung.
- 30) W. Uyterhoeven u. M. C. Harrington, Phys. Rev. **36**. S. 709. 1930. Sekundäremission der Sonde.
- 31) C. Brasefield, Phys. Rev. **35**. S. 92. 1930. Hochfrequenzentladung in H_2 .
- 32) E. C. Childs, Phil. Mag. **9**. S. 529. 1930. Kathodendunkelraum.
- 33) R. D. Rusk, Phil. Mag. **10**. S. 244. 1930. Negatives Glimmlicht.
- 34) A. Güntherschulze, Ztschr. f. Phys. **62**. S. 600 u. 619. 1930. Sekundäremission der Sonden. Schichtdicken.
- 35) M. J. Druyvesteyn, Ztschr. f. Phys. **64**. S. 781. 1930. Nieder-voltbogen. Abweichungen von der Maxwellverteilung.
- 36) Banerji u. Ganguli, Phil. Mag. **11**. S. 410. 1931. Hochfrequenzentladung in Luft und O_2 .
- 37) H. W. Webb u. D. Sinclair, Phys. Rev. **37**. S. 182. 1931. Nachleuchten in Hg.
- 38) E. S. Lamar, Phys. Rev. **37**. S. 1069. 1931. Quecksilberbogen.

(Eingegangen 29. Juli 1931)

Über den Einsatz der Ionisation in Edelgasen durch Stoß positiver Alkaliionen

Von Otto Beeck und Carlisle Mouzon¹⁾

(Mit 4 Figuren)

Einleitung

Bei der Untersuchung der Ionisation der Edelgase durch langsame Alkaliionen²⁾ [im folgenden als (I) bezeichnet] war es gelungen, für den Fall K^+ in Argon einen bemerkenswert scharfen Einsatz der Ionisation bei 95 Volt Ionengeschwindigkeit zu finden.³⁾ Dies legte die Vermutung nahe, solchen scharfen Einsatz in sämtlichen untersuchten Kombinationen der fünf Alkaliionen und der vier Edelgase Ne, A, Kr, Xe feststellen zu können, was jedoch damals an der Instabilität der benutzten Einfadenelektrometer, bei aufs äußerste gesteigerter Empfindlichkeit von 1250 Skt. pro Volt, scheiterte.

Methode und Empfindlichkeit der Anordnung

Da in diesem Institut Einfadenelektrometer in der früher benutzten Edelmannschen Form nicht zur Verfügung standen, wir aber andererseits die bekannten Vorzüge eines Einfadenelektrometers nicht vermissen konnten, wurden zwei Elektrometer vom Typ Lutz-Edelmann in der hiesigen Werkstatt gebaut, denen wir bei großer Empfindlichkeit dadurch eine größere Stabilität geben konnten, daß wir ein Mikroskopobjektiv mit 19 mm Arbeitsabstand verwandten. Hierdurch war eine Störung des Kondensatorfeldes völlig ausgeschlossen. Die etwa 300 fache Vergrößerung des Mikroskops konnte durch Projektion des Fadens noch erhöht werden. Dem sehr zuverlässigen Arbeiten dieser Instrumente ist es zu verdanken,

1) Vgl. die kurze Zusammenfassung, Phys. Rev. 38. S. 5. 1931.

2) O. Beeck, Ann. d. Phys. [5] 6. S. 1001. 1930.

3) In genauer Übereinstimmung mit dem neuen Resultat.

daß wir mit der in (I) beschriebenen Apparatur und Methode ausreichend günstige Resultate erlangen konnten. In allen Einzelheiten sei auf (I) verwiesen. Während in (I) die Sekundäremission vom Golddrahtgitter im Ionisationsraum durch die Methode völlig eliminiert werden konnte, war im vorliegenden Fall diese Fehlerquelle näher zu prüfen. Es erwies sich jedoch, daß die Sekundäremission nur oberhalb des Einsatzpotentials der Gasionisation auftrat, was vermuten ließ, daß die Sekundärelektronenemission von der Gasbeladung des Gitters herrührte. Tatsächlich verschwand sie völlig nach längerem Pumpen.

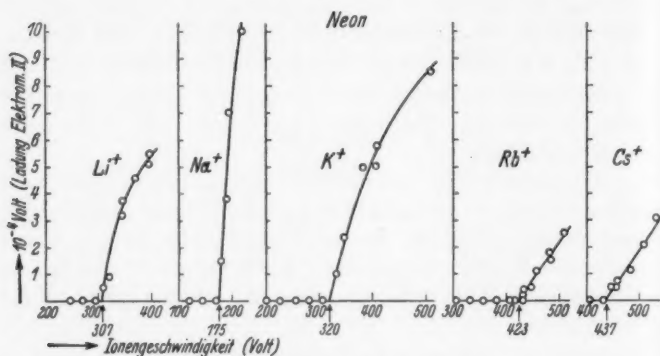
In einigen Fällen trat unterhalb des Ionisierungspotentials eine sehr kleine positive Ladung auf, die zweifellos von reflektierten Ionen herrührte. Da sie sich jedoch in dem in Frage kommenden Bereich als gänzlich unabhängig von der Ionen- geschwindigkeit erwies, machte ihre Elimination keine Schwierigkeit.

Die Empfindlichkeit des Elektrometers I, das zur Messung der den Ionisationsraum durchquerenden Ionen diente, war so gewählt, daß bei mittlerer Belastung der emittierenden Folien in 5—10 Sekunden ein Ausschlag von 40 Skt. erzielt wurde, der einer Ladung von 0,6 Volt entsprach. Die Empfindlichkeit des Elektrometers II, das zur Messung der gebildeten Elektronen diente, konnte bequem so hoch gesteigert werden, daß ein mit Sicherheit meßbarer Ausschlag von 0,2 Skt. einer Aufladung von 0,0002 Volt entsprach. Mit Berücksichtigung des Kapazitätsverhältnisses der beiden Elektrometersysteme ($\frac{C_1}{C_2} = 1,7$) ergibt sich, daß von 10000 Ionen, die den Ionisationsraum durchqueren, mit Sicherheit zwei ionisierende Stöße gemessen werden können, d. h. 0,02 Proz. Leider sind die freien Weglängen der Ionen nur in den drei leichten Edelgasen und auch da nur bis 30 Volt Geschwindigkeit bekannt, und zwar aus den Wirkungsquerschnittsmessungen von Ramsauer-Beeck.¹⁾ Unter Benutzung der Extrapolation dieser Kurven sind die Gasdrucke so gewählt, daß ein Ion jedenfalls einen, keinesfalls jedoch mehr Zusammenstöße im Ionisationsraum erleidet.

1) C. Ramsauer-Beeck, Ann. d. Phys. [4] 87. S. 1. 1928.

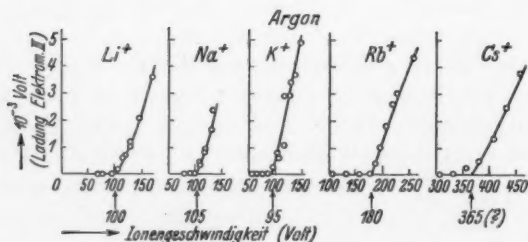
Meßergebnisse

Die Figg. 1—4 geben die Meßergebnisse für sämtliche 20 Einsatzpotentiale. Als Ordinate ist die Ladung (in Volt) des Elektrometers aufgetragen, das zur Messung der gebildeten



Die Einsatzpotentiale in Neon

Fig. 1

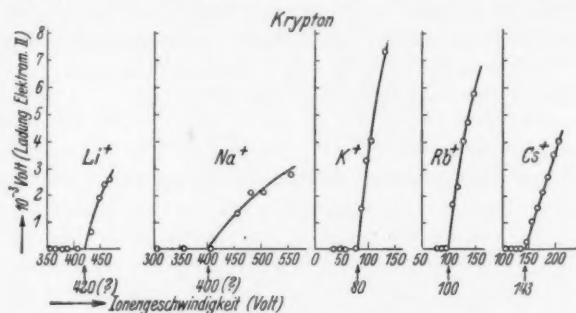


Die Einsatzpotentiale in Argon

Fig. 2

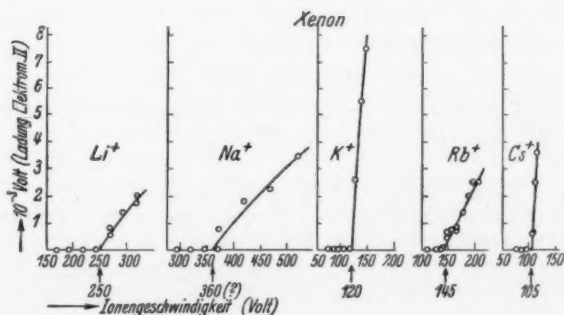
Elektronen dient, und als Abszisse die Ionengeschwindigkeit. Für ein bestimmtes Gas sind die Einzelmessungen auf denselben Gasdruck bezogen, so daß die Neigung der Kurven vergleichbar ist. In der Tabelle sind die Ionisationspotentiale noch einmal zusammengestellt und in jedem Gas ist das niedrigste fettgedruckt.

	Li	Na	K	Rb	Cs
Ne	307	175	320	423	437
A	100	105	95	180	365 (?)
Kr	420 (?)	400 (?)	80	100	143
Xe	250	360 (?)	120	145	105



Die Einsatzpotentiale in Krypton

Fig. 3



Die Einsatzpotentiale in Xenon

Fig. 4

Es ergeben sich folgende Resultate:

1. Die Ionisation der Edelgase durch positive Alkaliionen setzt bei sehr verschiedenen, unerwartet hohen Potentialen ein, in vielen Fällen mit bemerkenswerter Schärfe.
2. In Analogie zu den Versuchen über die Ausbeute der Ionisation [vgl. (I) und die vorangehende Veröffentlichung]

liegt in einem Edelgas der Einsatz der Ionisation durch Alkaliionenstoß am niedrigsten bei dem Alkaliion, das dem Edelgas am nächsten im Periodischen System steht, wobei auch hier K^+ in Krypton eine Ausnahme ist.

3. Es besteht in einem Edelgas die Beziehung, daß der Einsatz der Ionisation um so steiler ist, je niedriger das Einsatzipotential ist, was wiederum mit einer größeren Ausbeute bei höheren Geschwindigkeiten korrespondiert.

Die gefundenen Resultate brauchen in ihrer jetzigen Form keinesfalls in Widerspruch zu stehen mit früheren theoretischen Überlegungen von Frank¹⁾, Joos und Kulenkampf²⁾ und Eckart³⁾, wonach die Ionisation eines Atoms durch sein positives Ion schon beim zweifachen des Ionisationspotentials durch Elektronenstoß möglich ist, wenn auch mit geringer Wahrscheinlichkeit; in noch unwahrscheinlicheren Fällen schon beim $1\frac{1}{2}$ fachen. Es ist daher möglich, daß diese Ionisation mit unserer Methode überhaupt nicht zu entdecken ist. Jedenfalls scheint es, daß den hier gefundenen Ionisationsschwellen und den in (I) und in der vorangehenden Arbeit gefundenen Ergebnissen ein Prozeß zugrunde liegt, der von den bisher angenommenen grundsätzlich abweicht.

Wie in der vorangehenden Arbeit, möchten wir auch hier Hrn. Prof. Millikan, Hrn. Prof. Ramsauer und der Linde A.-G. unseren besten Dank aussprechen.

1) J. Frank, Ztschr. f. Phys. 25. S. 312. 1924.

2) G. Joos u. H. Kulenkampf, Phys. Ztschr. 25. S. 257. 1924.

3) C. Eckart, Science 62. S. 265. 1925.

Pasadena (Calif.), California Institute of Technology,
Juli 1931.

(Eingegangen 25. August 1931)

***Die spektrale Verteilung der durch Licht
hervorgerufenen Dielektrizitätskonstanten-
änderung des ZnSCu-Phosphors
an dünnen Schichten***

Von Erwin Breunig

(Aus dem Radiologischen Institut der Universität Heidelberg)¹⁾

(Mit 6 Figuren)

I. Einleitung

Bei der Untersuchung der lichtelektrischen Wirkung an den Erdalkalisulfidphosphoren fanden Lenard und Sem Saeland²⁾ noch eine zweite elektrische Wirkung des Lichtes auf Phosphore, die wesentlich von der lichtelektrischen Wirkung verschieden war und „aktinodielektrisch“ genannt wurde. Die aktinodielektrische Wirkung ist nach Lenard eine durch Belichtung hervorbrachte dielektrische Verschieblichkeit bzw. elektrolytische Leitfähigkeit, eine Erscheinung derselben Art, wie die Leitfähigkeitsvermehrung des Selen durch Licht. Mit Sicherheit konnte die Erregung von Leitfähigkeit im Phosphor durch Licht zuerst von F. Schmidt³⁾ an sehr dünnen Schichten nachgewiesen werden, während die Wirkung früher, an dickeren Schichten, stets die Gestalt von dielektrischer Verschiebung annahm. Lenard hielt es aber nicht für ausgeschlossen, daß in molekular inhomogenen Medien, wie die Phosphore es sind, neben der Leitfähigkeit stets auch dielektrische Verschiebungen im Phosphor in Betracht kommen. Es kann der erste steile Anstieg der Kurven Fig. 4 bei F. Schmidt gerade im Sinne einer dielektrischen Verschiebung gedeutet werden, während der spätere geradlinige Verlauf dem Leitvermögen entspricht. Wir nehmen an, daß sowohl Leitvermögen als dielektrische

1) Gekürzte Heidelberger Dissertation vom 3. August 1931.

2) P. Lenard u. S. Saeland, Ann. d. Phys. **28**. S. 476. 1909; und K. Göggel, Ann. d. Phys. **67**. S. 301. 1922.

3) F. Schmidt, Ann. d. Phys. **44**. S. 477. 1914.

Verschiebung erregt werden und zwar durch Erzeugung wanderungsfähiger Elektronen und Ionen.

Es besteht also zwischen beiden Wirkungen nur insofern ein Unterschied, als beim Leitvermögen die Elektronen- und Ionenwanderung durch die ganze Phosphormasse hindurch, bei den dielektrischen Verschiebungen nur innerhalb abgegrenzter isolierter Volumelemente, z. B. innerhalb der Zentrenmoleküle stattfindet. Man kann daher das Leitvermögen auch äußere aktinodielektrische Wirkung, die dielektrische Verschiebung innere aktinodielektrische Wirkung nennen. Es gelang Gudden und Pohl¹⁾ den Zusammenhang der äußeren aktinodielektrischen Wirkung mit der Erregungsverteilung der Phosphore noch deutlicher hervortreten zu lassen, indem sie bei der Messung des Leitvermögens unter Einwirkung verschiedener Lichtwellen hohe elektrische Felder benutzten. Dabei traten die charakteristischen d -Gebiete maximaler Erregung klar zutage. Die elektrischen Feldstärken lagen zwischen 6000 und 16000 Volt/cm.

Die innere aktinodielektrische Wirkung, bestehend in einer besonderen, durch das Licht ausgelösten dielektrischen Verschiebung eines im elektrischen Felde befindlichen Phosphors, wurde in der Tat als Dielektrizitätskonstantenänderung beim ZnSCu-Phosphor von Gudden und Pohl gefunden.²⁾ Versuche über die DK.-Änderung bei verschiedenen Wellenlängen des auffallenden Lichtes zeigten, daß die auf gleiche auffallende Energie bezogene Wirkung nicht mit der Erregungsverteilung des Phosphors übereinstimmt, sondern daß das sehr ausgeprägte Maximum der Wirkung mit dem Minimum zwischen den Erregungsstellen d_1 und d_2 des ZnSCu-Phosphors zusammenfällt. Dies erinnert ganz an den früher beobachteten Fall bei ebenso dicken Schichten, wo die Minima des aktinodielektrischen Effektes mit den Erregungsmaxima des betreffenden Phosphors zusammenfielen. Dünne voll durchstrahlte Schichten zeigten diese Minima nicht, sie sind also auf starke Absorption des erregenden Lichtes in den obersten Phosphorschichten zurückzuführen.³⁾

Zweck der vorliegenden Arbeit war die Feststellung der

1) B. Gudden u. R. Pohl, Zeitschr. f. Phys. **2**. S. 181. 1920.

2) B. Gudden u. R. Pohl, Zeitschr. f. Phys. **1**. S. 365. 1920.

3) F. Schmidt, Ann. d. Phys. **44**. S. 477. 1914.

spektralen Verteilung der DK.-Änderung an *dünnen vom wirkenden Lichte voll durchstrahlten Phosphorschichten.*

II. Versuchsanordnung

1. Die erregende Lichtquelle

Erregt wurden die zu untersuchenden Phosphore durch das violette und ultraviolette Spektrum des Hg-Bogens. Erzeugt wurde das Spektrum durch den großen spaltlosen Quarzspektralapparat mit einer Quecksilberlampe als Lichtquelle, der besonders zum Studium der Erregungsverteilungen von Phosphoren nach den Angaben Lenards gebaut worden war.¹⁾ In der Bildebene befand sich ein verstellbarer Spalt *Sp* (vgl. Fig. 1), der aus dem gesamten Spektrum die gewünschte Hg-Linie auszusondern erlaubte. Der Spalt wurde für jede benutzte Wellenlänge der Breite des Lampenbildes angepaßt. Der Quarzspektralapparat befand sich auf einem Wagen, damit das Spektrum über den feststehenden Spalt hinweg verschoben werden konnte. Gleiche Intensität des erregenden Lichtes konnte mittels eines verstellbaren Widerstandes Ω_1 und eines Strommessers W_1 (vgl. Fig. 1) im Stromkreis der Hg-Lampe jederzeit wieder hergestellt werden, ein Voltmeter V_1 erlaubte gleichzeitig die Ablesung der Klemmenspannung. Die Intensitätsänderung der einzelnen Hg-Linien mit der Wattzahl war in Übereinstimmung mit den Messungen von Hörnle.²⁾

2. Die auslöschende Lichtquelle

Zur Untersuchung der Wirkung von rotem und ultrarotem Licht auf die DK.-Änderung während der Belichtung mit erregendem Licht wurde eine Nernst-Projektionslampe mit 3 Fäden benutzt. Sie war so angeordnet, daß ihr Licht leicht auf das Spaltbild der erregenden Wellenlänge projiziert werden konnte.

Die verschiedenen Spektralbereiche des auslöschenden Lichtes wurden durch Farbgläser von verschiedenster Durchlässigkeit ausgesondert. Eine Wasserschicht von 1 cm Dicke

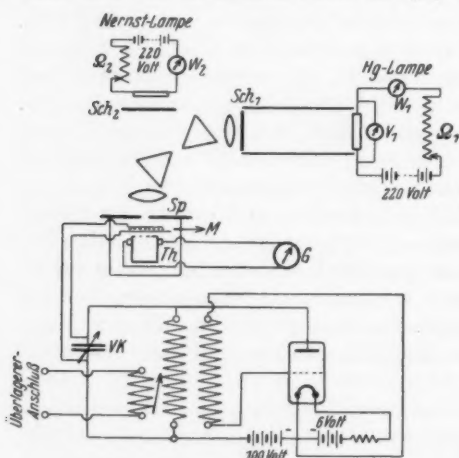
1) Wien-Harms, Handbuch d. Experimentalphysik 23. I. Teil. S. 70. 1928.

2) A. Hörnle, Dissert. Heidelberg 1920 und Jahrb. d. Radioaktivität und Elektronik 18. S. 302. 1921.

nahm die intensive ultrarote Strahlung weg. Ultrarot allein erhielt man durch ein Hartgummifilter von 0,02 cm Dicke. Ein im Stromkreis der Nernstlampe eingeschalteter Regulierwiderstand Ω_2 und Strommesser W_2 ermöglichten es, die Lampe mit konstanter Stromstärke brennen zu lassen. Die Lichtschieber Sch_1 und Sch_2 (vgl. Fig. 1) vervollständigten die Anordnung.

3. Der Meßkondensator

Er war so angeordnet, daß Lichtstrahlen und elektrische Kraftlinien parallel gingen. Unmittelbar unter dem Spalt befand sich der Meßkondensator M (vgl. Fig. 1), der als Di-



Schema der Meßanordnung

Fig. 1

elektrikum den zu untersuchenden Phosphor hatte. Er bestand aus zwei Quarzplatten von der Größe 2,5 cm auf 5,5 cm und 4 cm auf 4 cm, die sich überdeckten. Die Größe der Platten war so gewählt, daß sowohl die Wirkung einzelner Linien, als auch größere Spektralbereiche des Hg-Lampenlichtes untersucht werden konnten. Mittels Kathodenzerstäubung her-

4. Die Messung der auf den Phosphor fallenden Lichtenergie

Der Quarzplattenkondensator M war zum Schutze gegen Verrückungen in einem aus Hartgummi hergestellten Rahmen

untergebracht, welcher auf eine empfindliche Flächenthermosäule *Th* (vgl. Fig. 1) aufgeschraubt war. Meßkondensator und Thermosäule befanden sich zum Schutze gegen Wärmestrahlung und Wärmeströmung in einem mit Watte ausgefüllten Kasten, welcher oben durch eine der Größe des Kastens angepaßte Eisenplatte mit verschiebbarem Spalt *Sp* abgeschlossen war. Zur Messung der Thermostrome diente ein hochempfindliches Drehspulgalvanometer *G* (vgl. Fig. 1).

5. Herstellung der dünnen Schichten

Die dünnen Schichten wurden durch Aufschlemmen in Benzol erhalten.¹⁾ Die Schichtdicke war aus den Dimensionen der unteren Kondensatorplatte und dem mittels Pyknometer bestimmten spezifischen Gewicht des Phosphors mit der Wage leicht zu bestimmen.

6. Die Messung der Dielektrizitätskonstantenänderung

Hierzu wurden die schnellen elektrischen Schwingungen der Glühkathodenröhre in Senderschaltung benutzt (vgl. Fig. 1). Diesem schwingungsfähigen System, das ungedämpfte Wellen hoher Schwingungszahlen aussandte, wurde mit einem zweiten Röhrensender Schwingungen von ein wenig höherer oder niedriger Schwingungszahl überlagert, so daß Schwebungen entstanden, deren Häufigkeit klein genug war, daß der Beobachter sie in einem Telephon als beliebig hohen Ton hören konnte. Dieser Differenzton wurde in einem mit den beiden Senderkreisen lose gekoppelten Detektorkreis abgehört. In den Schwingungskreis der einen Röhre waren zur Beobachtung der DK.-Erhöhung zwei parallel geschaltete Kondensatoren gelegt, der Meß- und der Vergleichskondensator (Fig. 1 *M* und *VK*). Letzterer war ein Drehkondensator mit Luft als Dielektrikum, der so gebaut war, daß seine Gesamtkapazität ungefähr der bei monochromatischer Belichtung hervorgerufenen DK.-Änderung entsprach. Wurde also die Kapazität des Meßkondensators geändert, so wurde der Differenzton zwischen Überlagerer und Sender ein anderer. Um wieder auf denselben Differenzton wie anfangs zu

1) W. Hauser, Diss. Heidelberg 1913, S. 13 und Wien-Harms, Handbuch der Experimentalphysik 23, I. Teil. S. 120. 1928.

kommen, mußte die Kapazität des Vergleichskondensators um einen der Änderung der Kapazität des Meßkondensators entsprechenden Betrag verstellt werden. Dieser konnte an einer Gradeinteilung am Vergleichskondensator meßbar festgelegt werden. Einer gemessenen Verstellung des Vergleichskondensators entsprach dann immer eine bestimmte Kapazitätsänderung des Meßkondensators.

Die wichtigste Voraussetzung für die Ausführung der Messung war, daß die Schwingungen der beiden Kreise in einem Zeitraume, der zur Ausführung der Messung genügte, vollkommen konstant blieben. Zum Schutze gegen kapazitive Änderung war der Vergleichskondensator in einem geerdeten Blechkasten untergebracht. Die Zuleitungen waren fest in Metallrohre verlegt, so daß Kapazitätsänderungen praktisch ausgeschlossen waren.

7. Die Messung der Lichtsummen und des Spektrums der erregenden Absorption¹⁾

Dies geschah mit Hilfe einer lichtelektrischen Kammer, bestehend aus einer Rubidiumzelle, welche in einem licht- und luftdicht verschlossenen Metallkasten stand, dessen Inneres durch Phosphorsäure trocken gehalten wurde. An den Platindraht der Zelle, die innen dicht an der Lichteinlaßöffnung stand, war dauernd eine positive Spannung von 100 Volt gelegt. Vom Metallbelag der Zelle führte ein Draht isoliert und elektrostatisch geschützt zu einem Einfadenelektrometer, dessen Aufladung während der Belichtung der Zelle ein Maß für die eingestrahlte Lichtenergie war. Die Konstanz der lichtelektrischen Einrichtung wurde durch eine in 80 cm Abstand von der Kammeröffnung aufgestellten 6 Volt-Glühlampe geprüft. Das System war so gut isoliert, daß ohne Licht ein Gang von nur etwa einem Skalenteil am Elektrometer sich ergab, der von den Messungsergebnissen abgezogen werden mußte. Der zu untersuchende Phosphor befand sich in einem Metalltrög. Die erregenden Lichtquelle war dieselbe, wie die in Abschnitt 1 der Versuchsanordnung beschriebene. Das vom Phosphor ausgestrahlte Bandenlicht wurde von einer Glaslinse gesammelt und auf die lichtempfindliche Schicht der Zelle geworfen. Zum Lichteinlaß besaß die Kammer vorn eine mit einem photo-

1) Methode: Vgl. F. Schmidt, Ann. d. Phys. 4. S. 1129. 1930.

graphischen Momentverschluß versehene Öffnung. Um den Eintritt erregenden Lichtes in die Kammer zu vermeiden, war die Kammeröffnung mit einem Filter verschlossen, der nur den Spektralbereich des zu messenden Bandenlichtes hindurchließ.

III. Versuchsweise

a) Um möglichst einheitliche Versuchsbedingungen während einer Meßreihe zu haben, mußte die Messung der DK.-Änderung in Abhängigkeit von der Wellenlänge ohne Unterbrechung erfolgen. Es waren zur Durchführung einer Meßreihe mehrere Stunden erforderlich. Vor der Erregung des im Meßkondensator befindlichen Phosphors wurden Wellenerzeuger und Überlagerer auf fast gleiche Schwingungszahl eingestellt, so daß der im Telephon hörbare Differenzton nahezu verschwand. Mit der Erregung des Phosphors setzte auch sofort die DK.-Vergrößerung ein, welche längstens nach 10 Sek. ihren Höchstwert erreicht hatte. Der zeitliche Anstieg der DK.-Änderung bei Belichtung wurde im Telephon als ein Höherwerden des Differenztones wahrgenommen. Mit Hilfe des Vergleichskondensators wurde nun wieder auf den tiefen Differenzton wie anfangs eingestellt. Die Anzahl der am Vergleichskondensator gemessenen Skalenteile ergab ein Maß für die durch monochromatische Belichtung hervorgerufene DK.-Vergrößerung. Bei Wegnahme des erregenden Lichtes erfolgte sofort der Abfall der Wirkung, was im Telephon ein Tieferwerden des Tones verursachte. Hierauf folgte in gleicher Weise die Messung der DK.-Änderung bei einer anderen Hg-Linie, welche jeweils durch Verschieben des Hg-Spektrums in der Bildebene auf den feststehenden aber in seiner Breite verstellbaren Spalt eingestellt werden konnte.

b) Eine zweite Meßreihe stellte die Messung der auf den Phosphor fallenden Intensitäten der Hg-Linien dar, die sich an die Messung der DK.-Änderung anschloß oder am folgenden Tage bei gleicher Lampenbelastung ausgeführt wurde. Hierzu wurde die untere Kondensatorplatte mit der Phosphorschicht aus dem sie umgebenden Rahmen entfernt, so daß die durch die obere Kondensatorplatte hindurchgefallene Energie ungehindert auf die darunter befindliche Flächenthermosäule fallen konnte.

c) Zur Messung des Spektrums der erregenden Absorption¹⁾

1) Methode: Vgl. F. Schmidt, Ann. d. Phys. 4. S. 1130. 1930.

befand sich der flächenhaft im Troge ausgebreitete unerregte Phosphor unter einem Winkel von 45° zur Horizontalen geneigt in geringem Abstand unterhalb des Spaltes des Quarzspektralapparates. Er konnte so von oben her monochromatisch erregt werden und gleichzeitig sein Bandenlicht in wagrechter Richtung in die lichtelektrische Kammer strahlen. Mit dem Beginne der Erregung des Phosphors setzte auch die Messung seines ausgestrahlten Bandenlichtes durch die lichtelektrische Wirkung in der Zelle ein. Es wurde die Anzahl der Skalentheile beobachtet, welche der Elektrometerfaden während einer bestimmten Zeit durchlief; dies ergab ein Maß für die Intensität des vom Phosphor während der monochromatischen Erregung ausgestrahlten Bandenlichtes. Unmittelbar nach dieser Beobachtung wurde eine Thermosäule an die Stelle des Phosphors gesetzt und die Energie des auf den Phosphor fallenden erregenden Lichtes gemessen.

d) Der Rückgang der Dielektrizitätskonstanten im langwelligen Licht bei gleichzeitiger Erregung mit kurzwelligem Licht wurde als Differenz der beiden Gleichgewichtswerte gemessen, welche das Maß für die Größe der Abnahme bildet.

IV. Qualitative Beobachtungsergebnisse

1. Die untersuchten Phosphore

Es waren ZnSCu-Phosphore verschiedenen Metallgehaltes. Die Herstellung des Grundmaterials und die Präparation der Phosphore erfolgte nach der von Tomaschek angegebenen Methode.¹⁾ Der hellste α -Phosphor, der die Bezeichnungswiese normal hat, ist von folgender Zusammensetzung:

0,0001 g Cu/g ZnS, 0,05 g NaCl, 0,05 g MgF_2 1000° 10 Min. Glühdauer.

Variation der Glühdauer und des Metallgehaltes lieferten Phosphore von verschiedenster Zentrengröße und Leuchtstärke. Die in den einzelnen Phosphoren vorherrschende Zentrengröße wurde nach dem Metallgehalt, nach Lichtsummenmessungen und Abklingungsbeobachtungen beurteilt. Die in der Tabelle angeführten Phosphore unterscheiden sich ihrer Zusammensetzung nach nur im Metallgehalt.

1) R. Tomaschek, Ann. d. Phys. 65. S. 189. 1921.

Nr.	Bezeichnung des Phosphors	
1	ZnSCu normal	Zeigt sehr starkes Nachleuchten
2	ZnSCu 0,5fach n.	Zeigt starkes Nachleuchten
3	ZnSCu 0,1fach n.	Zeigt schwaches Nachleuchten
4	ZnSCu 5fach n.	Zeigt ganz kurzes Nachleuchten

Phosphor 1 und 2 unterscheiden sich in ihrer Zentrengröße und der Intensität ihres Leuchtens. Bei Betrachtung von 1, 2, 3 sieht man, daß mit abnehmendem Metallgehalt, die Größe der Lichtsumme abnimmt, welche eben durch die Zahl gut ausgebildeter Zentren bedingt ist, andererseits zeigt sich (vgl. Nr. 4), daß mit steigender Konzentration die Dauer des Nachleuchtens geringer wird, entsprechend dem bei den Erdalkaliphosphoren gewonnenen Ergebnis, daß das langdauernde Nachleuchten den großen Zentren entspricht, also solchen, welche eine große Zahl von Sulfidmolekülen auf ein Atom Cu enthalten.¹⁾ Was die Zentrenmoleküle kleiner Dauer anlangt, so müssen sie geringere Anziehungskräfte mit kleinerer Wirkungssphäre besitzen, denn Zentren kleiner Dauer bilden sich erst dann ausschließlich aus, wenn alle Zentrenmoleküle großer Dauer bereits mit Metallatomen besetzt sind.²⁾

Bei okularer Beobachtung konnte die spektrale Verteilung der Dauererregung des normalen ZnSCu- α -Phosphors in Übereinstimmung mit der von Tomaschek angegebenen bezeichnet werden, welche mittels der von F. Schmidt beschriebenen Methode (Al.-Wasserfunken) erfolgte.³⁾ Die von Tomaschek angegebenen Werte sind nicht auf gleiche Energie bezogen, weil die Messung des Lichtstärkenverlaufes im Spektrum mit Thermosäule und Galvanometer sich wegen der Unregelmäßigkeit des Funkenüberganges und der Veränderlichkeit der Funkenstrecke schwierig gestaltete.

Ebenso konnte auch wieder festgestellt werden, daß das Maximum der Intensität des Nachleuchtens mit fortschreitender Erregung nach längeren Wellen wanderte, was durch die Er-

1) P. Lenard u. W. Hausser, Über das Abklingen der Phosphoreszenz. Akad. d. Wiss. Heidelberg. A. 12. S. 33. 1912.

2) Wien-Harms, Handbuch der Experimentalphysik 23. 1. Teil. S. 170. 1928.

3) F. Schmidt, Ann. d. Phys. 63. S. 273. 1920.

höhung der Dielektrizitätskonstante im Lichte verständlich wird.

2. Die Dielektrizitätskonstantenabnahme durch rotes Licht an über- und unternormalen ZnSCu-Phosphoren

Die abbauende Wirkung des roten Lichtes auf die mittels erregendem Licht hervorgerufene DK.-Erhöhung konnte wegen der geringen Wirkung bei über- und unternormalen Phosphoren nicht in Abhängigkeit von der erregenden Wellenlänge untersucht werden. Wie später noch an quantitativen Ergebnissen gezeigt wird, nimmt die DK.-Erhöhung für unter- und übernormale Phosphore kleinere Werte an, gegenüber den am normalen ZnSCu α -Phosphor beobachteten. Die DK.-Erhöhung scheint hiernach von der Größe und Zahl der Zentren abhängig zu sein.

3. Die spektrale Verteilung der Dielektrizitätskonstantenabnahme

Die spektrale Verteilung der Rotwirkung wurde mittels mehrerer Filter von $\lambda = 480 \mu\mu$ bis zum äußersten sichtbaren Rot an einem normalen ZnSCu-Phosphor untersucht. Als erregendes Licht diente die Wellenlänge $\lambda = 435 \mu\mu$ des Hg-Bogens. Es konnte für jeden untersuchten Spektralbezirk eine nahezu gleichgroße abbauende Wirkung festgestellt werden, was mit den Beobachtungen von Achterath¹⁾ übereinstimmt. Ultrarot allein wirkt ebenso stark abbauend wie rotes Licht.

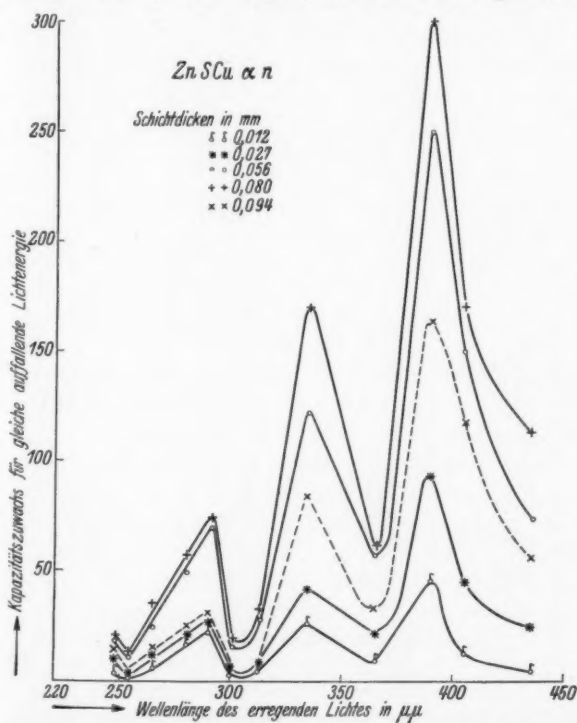
V. Quantitative Beobachtungsergebnisse

1. Die Abhängigkeit der Dielektrizitätskonstantenerhöhung von der erregenden Wellenlänge

Die graphische Darstellung der Fig. 2 zeigt die Versuchsergebnisse an einem normalen ZnSCu-Phosphor. Abszissen sind die Wellenlängen des auf den Phosphor parallel zu den Kraftlinien des elektrischen Feldes fallenden Hg-Bogenlichtes, Ordinaten geben die DK.-Änderung für gleiche Kapazität und für die Einheit der auf die Phosphorschicht fallenden Lichtenergie wieder. Die ausgezogenen Kurven der Abbildung gaben die spektrale Verteilung der DK.-Wirkung des Lichtes bei den Schichtdicken von 0,012 mm, 0,027 mm, 0,056 mm,

1) R. Achterath, Dissert. Göttingen 1927.

0,080 mm und 0,094 mm an. Man sieht besonders ausgeprägt 3 Gipfel der DK.-Wirkung, welche bei einer Schichtdicke von 0,080 mm am schärfsten hervortreten. Phosphorschichten von 0,094 mm Dicke können vom Licht nicht mehr ganz durch-



Abhängigkeit der DK.-Erhöhung von der erregenden Wellenlänge

Fig. 2

erregt werden, was eine Verkleinerung des D.K.-Effektes bedingt (gestrichelte Kurve). Verfolgt man die Abhängigkeit des Effektes bei einer bestimmten Hg-Linie von der Schichtdicke für die Einheit der Kapazität, so findet man, daß dieselbe nahezu proportional bis zu einem Höchstwert ansteigt und dann wieder abfällt. Der ansteigende Verlauf ist durch Inhomogenitäten der Schichten bedingt, das Maximum gibt

ein Maß für die noch wirksame Eindringtiefe des Lichtes, welches in guter Übereinstimmung mit dem von Lenard für einen CaS₂Bi-Phosphor angegebenen Wert steht.¹⁾

2. Messung der spektralen Erregungsverteilung

Diese geschah mittels der in Abschnitt 7 des II. Teiles beschriebenen Versuchsanordnung. Fig. 3 zeigt die Erregungsverteilung des normalen ZnSCu-Phosphors im Lichte. Die Ab-

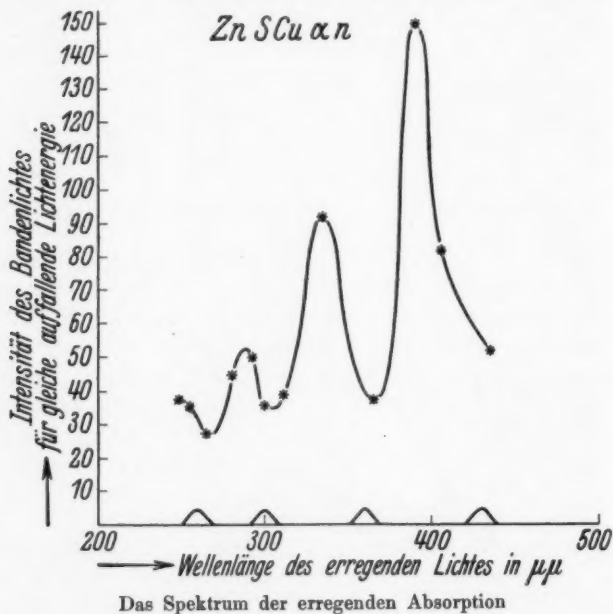


Fig. 3

szissen sind die Wellenlängen des Hg-Bogenlichtes, die Ordinate geben die Intensitäten des Bandenlichtes für gleiche auf die Phosphorschicht fallende Lichtenergie wieder. Die Lage der 3 Maxima der DK.-Änderung stimmt genau mit den Lagen der Erregungsstellen überein. Die Intensität der Maxima des DK.-Effektes wie auch der Erregungsverteilung nimmt nach

1) Wien-Harms, Handbuch der Experimentalphysik 23. 1. Teil. S. 162. 1928.

kurzen Wellen hin ab. Die DK.-Erhöhung durch Licht steht also in einem offensichtlichen Zusammenhang mit der Erregung der Phosphoreszenz. Eine Betrachtung der Kurven der Figg. 2 und 3 zeigt den Zusammenhang der DK.-Wirkung mit der Erregungsverteilung des ZnSCu-Phosphors. Vergleicht man die Verteilung der DK.-Wirkung mit der Dauererregungsverteilung¹⁾, welche in der Fig. 3 unten in der bisher üblichen schematischen Zeichenweise eingetragen ist, so sieht man keine Übereinstimmung, jedoch eine Verschiebung der Maxima gegenüber denen des Nachleuchtens gegen Rot hin. Die Verschiedenheit der Lage der Maxima des DK.-Effektes gegenüber denen der Dauererregung läßt sich mit der Verschiedenheit der Dielektrizitätskonstanten während und nach der Belichtung erklären. Wie schon erwähnt, sind die Maxima des DK.-Effektes für gleiche auffallende Energie bei den erregenden Wellenlängen $\lambda = 390 \mu\mu$, $\lambda = 334 \mu\mu$, $\lambda = 292 \mu\mu$ beobachtet worden, während die von Tomaschek beobachteten Erregungsmaxima der α -Bande des ZnSCu-Phosphor die folgenden waren:

αd_1	αd_2	αd_3	αd_4	αd_5
430 $\mu\mu$	360 $\mu\mu$	300 $\mu\mu$	260 $\mu\mu$	235 $\mu\mu$

($\alpha d_5 = 235$ konnte andeutungsweise beobachtet werden.)

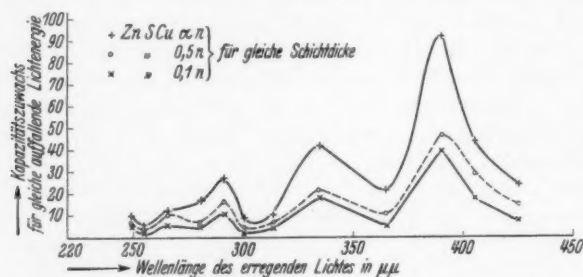
Wie man aus der Tabelle und aus der graphischen Darstellung der Fig. 2 sieht, konnte das αd_1 entsprechende Maximum der DK.-Verschiebung nicht festgestellt werden, was in dem Linienmangel des Hg-Bogenlichtes in dem Gebiet von $\lambda = 435 \mu\mu$ bis $490 \mu\mu$ begründet liegen kann.

3. Abhängigkeit des Dielektrizitätskonstanteneffektes von der Zentrengröße

Fig. 4 gibt die Abhängigkeit der DK.-Erhöhung vom Metallgehalt für gleiche Schichtdicken wieder. Man sieht, daß der Phosphor von normalem Metallgehalt die größte Wirkung zeigt, während mit abnehmendem Metallgehalt auch die Wirkung abnimmt. Fig. 5 zeigt dasselbe wie Fig. 4. Sie vergleicht das Verhalten eines 5mal normalen Phosphor mit einem

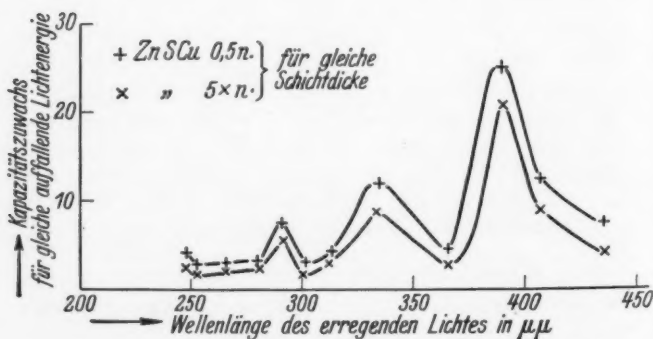
1) Wien-Harms, Handbuch der Experimentalphysik 23. 1. Teil. S. 77. Fig. 20a; R. Tomaschek, Ann. d. Phys. 65. S. 201. 1921.

0,5 normalen bei gleicher Schichtdicke. Die bei dem übernormalen Phosphor stark ausgebildeten kleinen Zentren wirken ungünstig auf die Ausbildung des Effektes ein. Man erkennt aus Figg. 4 und 5 den Zusammenhang der Erscheinung mit der



Einfluß der Zentrenverteilung im Phosphor auf die DK-Erhöhung

Fig. 4



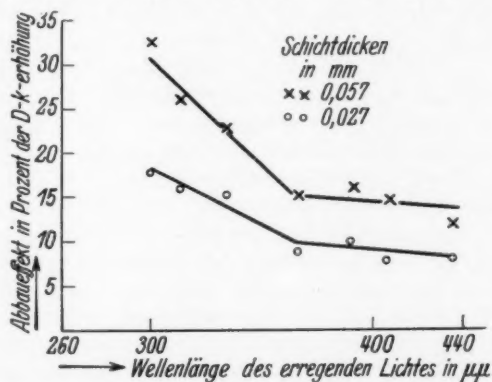
Einfluß der Zentrenverteilung im Phosphor auf die DK-Erhöhung

Fig. 5

Zentrenverteilung im Phosphor. Ein Vergleich der Kurven von Figg. 4 und 5 zeigt, daß die Ausbildung der DK-Erhöhung am besten bei normalen ZnSCu-Phosphoren zu studieren ist, d. h. an Phosphoren von großer Lichtintensität. Die Lage der Maxima des DK-Effektes ist für alle untersuchten Phosphore dieselbe.

4. Die Abhängigkeit des Abbaueffektes von der Wellenlänge des erregenden Lichtes

Eine im Sinne der kurzwelligen Tilgung auftretende Erscheinung zeigt die die DK.-Erhöhung vermindernde Rotwirkung. Während rotes Licht im unerregten Zustand des Phosphors keine dielektrizitätskonstantenändernde Wirkung zeigt, gibt uns über die Abhängigkeit der Rotwirkung bei Erregung mit verschiedener Wellenlänge für einen normalen ZnSCu-Phosphor die in Fig. 6 dargestellte Kurve Aufschluß. Als Ordinate ist die Gegenwirkung des roten Lichtes in Prozenten der DK.-Erhöhung aufgetragen, als Abszisse die Wellenlänge des erregenden Lichtes in $\mu\mu$. Die Wirkung war bei Er-



Der Abbaueffekt in Abhängigkeit von der Wellenlänge des erregenden Lichtes

Fig. 6

regung mit der Wellenlänge $\lambda = 300 \mu\mu$ noch meßbar, bei erregendem Licht von noch kürzerer Wellenlänge war der Rückgang der Dielektrizitätskonstanten bei Belichtung mit Rot noch gut wahrnehmbar, jedoch eine genaue quantitative Festlegung der Wirkung war nicht mehr möglich, da die mit diesen Wellenlängen hervorgerufene DK.-Erhöhung, wie man aus Fig. 2 sieht, schon sehr minimal ist. Der Verlauf der in Fig. 6 dargestellten Kurven zeigt einen schwachen Anstieg von $\lambda = 435$ bis $365 \mu\mu$, einen steileren von $365-300 \mu\mu$. Der Abbaueffekt steigt mit dicker werdender Schicht an, weil die Zahl der erregten Zentren zunimmt. Das Ansteigen des Abbaueffektes

nach kürzeren Wellen zu, läßt sich mit der Abnahme der DK.-Wirkung bei Erregung mit kürzerer Wellenlänge erklären, weil an diesen Stellen die Zahl der zur Lichtemission beitragenden Elektronen kleiner ist, wie an Stellen starker Erregung, wo die Gegenwirkung des erregenden Lichtes zur Geltung kommt und seinerseits den Abbau rückgängig zu machen sucht.

VI. Deutung der Beobachtungsergebnisse

Der spektrale Verlauf der DK.-Erhöhung an dünnen Schichten eines ZnSCu-Phosphors (Fig. 2) und der Verlauf des Spektrums der erregenden Absorption (Fig. 3), lassen einen engen Zusammenhang der DK.-Erhöhung mit der Phosphoreszenzerregung des ZnSCu-Phosphors erkennen. Der Effekt entspricht der Übereinanderlagerung von normaler und von selektiver lichtelektrischer Wirkung. Nach der von Lenard gegebenen Vorstellung über den Mechanismus der Phosphoreszenz entweichen bei der Erregung eines Phosphors Elektronen aus den Metallatomen seiner Zentren. Die abgetrennten Elektronen werden von benachbarten Atomen im Zentrum aufgenommen und festgehalten. Das aufspeichernde Nachbaratom wird negativ und das Metallatom positiv geladen, Metallatom und aufspeicherndes Atom zusammen werden nach Lenard als polarisiertes Paar bezeichnet.¹⁾ Das polarisierte Zentrum verhält sich dabei wie ein geladener Kondensator, indem es Energie aufgespeichert enthält und ein elektrisches Feld besitzt, das weiterer Aufladung entgegenwirkt.

Dem Vorgang der Aufspeicherung der Erregung oder dem Aufladen des Kondensators und der damit gleichzeitig auftretenden Lichtemission geht der zeitliche Anstieg der DK.-änderung während der Belichtung parallel. Die durch Belichtung mit erregendem Licht im Innern des Phosphors hervorgerufene Polarisierung der Zentren, bleibt bei Wegnahme des erregenden Lichtes so lange erhalten, bis die leuchtfähigen Zentren des Phosphors abgeklungen sind. Die Rückkehr der aufgespeicherten Elektronen, das Abklingen des Phosphors, geht nach Schluß der Belichtung dem Abfall der DK.-Wirkung

1) Als polarisiertes Paar bzw. leuchtfähiges Molekül ist bei dem ZnSCu-Phosphor das Cu-Atom und das S-Atom in zweiwertiger Bindung anzusehen.

parallel. Das Abklingen erfolgt normalerweise unter Leuchten, welches demnach mit der Rückkehr des entwichenen oder verlagerten Elektrons zum Metallatom verbunden anzusehen ist.

Daß die Rückkehr auch ohne Leuchten erfolgen kann, zeigt die Erscheinung der Tilgung. In bezug auf die Tilgung ist der ZnSCu-Phosphor der einzige, welcher unter allen anderen Phosphoren durch hohe Tilgung ausgezeichnet ist. Ein Vergleich der spektralen Verteilung der Tilgung¹⁾ mit der jetzt bekannten spektralen Verteilung der DK.-Erhöhung an dünnen Schichten zeigt, daß der Vorgang der DK.-Änderung nicht in dem wie bisher vermuteten Zusammenhang mit der Tilgung steht. Das Maximum der Wirkung fällt nicht ins Wellengebiet hoher kurzwelliger Tilgung, sondern liegt bei $\lambda = 390 \mu\mu$.

Der Abfall der Kurven im Ultraviolett läßt sich durch das Ansteigen der kurzwelligen Tilgung²⁾ erklären. Diese zeigt einen geradlinigen Anstieg bis gegen $450 \mu\mu$, dann einen wesentlich flacheren Verlauf zwischen $430-390 \mu\mu$, um dann wieder steiler gegen kürzere Wellen anzusteigen.³⁾ Die Kurven in Figg. 2 und 3 zeigten den Zusammenhang der DK.-Wirkung mit dem Leuchtvorgang. Die Abnahme der Wirkung bei Belichtung mit kürzeren Wellenlängen wird aus der Zunahme der kurzwelligen Tilgung nach kleineren Wellenlängen zu verständlich.

Als Ursache der kurzwelligen Tilgung hat Lenard lichtelektrische Wirkung des auffallenden Lichtes am Gattungsatom des Zentrums wahrscheinlich gemacht, derart, daß ein Elektron vom Gattungsatom abgetrennt wird und mit einem Betrag an kinetischer Energie am Metallatom anlangt, der unterhalb dem Lichtquant der emittierten Bande bleibt, daher das Fehlen der Lichtemission. Die von Rupp³⁾ experimentell gefundenen geradlinigen Tilgungskurven legen nahe, daß es sich dabei um einen normalen lichtelektrischen Effekt am Gattungsatom handelt.

Der selektive Verlauf der spektralen Verteilung der DK.-Änderung und die Übereinstimmung der Kurve mit der der erregenden Absorption (Fig. 3) des ZnSCu-Phosphor zeigen,

1) P. Lenard, *Ausl. und Tilgung III.* S. 51. Akad. d. Wiss. Heidelberg 1918; E. Rupp, *Ann. d. Phys.* **72.** S. 94. 1923.

2) E. Rupp, *Ann. d. Phys.* **72.** S. 114. 1923.

3) E. Rupp, *a. a. O.*

daß der DK.-Effekt nicht die hohe Tilgung des ZnSCu-Phosphors als Ursache hat, sondern ein Vorgang ist, welcher mit der Erregung des Phosphors zusammenhängt.

Um den Einfluß der Zentrengröße auf die DK.-Wirkung festzustellen, wurde ein $\frac{1}{2}$ normaler Phosphor und $\frac{1}{10}$ normaler Phosphor untersucht. Dabei ergab sich, daß die Wirkung des $\frac{1}{2}$ normalen Phosphors kleiner, die des $\frac{1}{10}$ normalen noch viel kleiner war, als die eines normalen von derselben Schichtdicke (Fig. 4). Beide Ergebnisse sind mit den Vorstellungen über die Phosphoreszenzzentren in Einklang. Sie zeigen, daß die DK.-Wirkung mit der Lichtemission verbunden ist, was durch Verminderung der Wirkung und der Lichtemission bei vermindertem Metallgehalt erwiesen ist. Ein 5fach normaler Phosphor zeigt nur schwache DK.-Wirkung, was durch die starkwirkende Tilgung des erregenden Lichtes auf kleine Zentren verständlich wird.¹⁾

Das durch Variation des Metallgehaltes erhaltene Ergebnis läßt sich dahingehend zusammenfassen, daß der normale ZnSCu-Phosphor die größte DK.-Wirkung zeigt, weil in ihm die größte Zahl der zur Lichtemission beitragenden Zentren vorhanden ist. Im Gegensatz hierzu zeichnet sich der übernormale Phosphor durch besonders hohe Tilgung, der unternormale durch eine zu geringe Zahl erregter Zentren aus.

Eine Betrachtung der in Figg. 4 und 5 dargestellten Kurven zeigt weiterhin, daß der spektrale Verlauf der DK.-Änderung durch Variation des Metallgehaltes keine Verschiebung erfährt. Die ausgeprägten Maxima des Effektes sind die typischen Maxima der Erregungsverteilung (vgl. Fig. 3), sie stellen die Resonanzstellen des Phosphors dar.

Einen weiteren Beweis, daß die DK.-Erhöhung mit der Erregung und nicht mit der Tilgung zusammenhängt, liefert der durch rotes Licht hervorgerufene Abbaueffekt der DK.-Erhöhung. Würde die DK.-Erhöhung in einem Zusammenhang mit der Tilgung stehen, so wäre ein erhöhter Einfluß der Tilgung durch das rote Licht, also eine noch größere DK.-Erhöhung zu erwarten. Man beobachtet aber eine die DK.-Erhöhung vermindernde Wirkung, ganz ähnlich wie sich ein Rückgang der leitfähigkeitserhöhenden Wirkung der Kathoden-

1) P. Lenard, *Ausl. und Tilgung* III. S. 58. Akad. d. Wiss. Heidelberg 1918.

strahlen¹⁾ einstellt, wenn der der Tilgung stark zugängliche ZnSCu-Phosphor gleichzeitig Kathodenstrahlen und intensivem rotem Licht ausgesetzt wird. Dies zeigt, daß die bei der Tilgung (aus den S-Atomen) freiwerdenden Elektronen nicht die Wirkung der bei der Erregung (aus den Metallatomen) entweichenden Elektronen haben, was damit übereinstimmt, daß die ersteren Elektronen mit geringeren Energien frei werden (entsprechend dem Fehlen von Lichtemission bei ihrem Übergang in die Metallatome), als die letzteren, so daß sie wenige oder gar keine Sekundärstrahlung hervorbringen können.

Der Phosphor im unerregten Zustande zeigt bei Belichtung mit rotem Licht keine dielektrizitätskonstantenändernde Wirkung. Hieraus ist ersichtlich, daß die durch Rotbelichtung hervorgerufene Verminderung der DK.-Erhöhung an den erregten Zustand, d. h. an das Vorhandensein der Polarisation der Zentren gebunden ist. ZnSCu-Phosphore mit kleiner Lichtsumme zeigen eine geringe abbauende Wirkung des Rotlichtes, was einerseits mit der geringen Anzahl erregter Zentren verständlich wird, andererseits mit dem Zusammenhang der auslöschenden Absorption mit der Lichtsumme in Einklang steht, welcher besagt, daß die auslöschende Absorption verschwindet, wenn die Lichtsumme verschwindet. Es ist daher anzunehmen, daß dieser Abbaueffekt mittels der abgetrennten Elektronen ausgeübt wird, deren Aufspeicherung die Lichtsumme ausmacht, indem diese die Energie der Lichtwellen aufnehmen, wahrscheinlich durch Mitschwingen in den Atomen, an welchen diese abgetrennten Elektronen aufgespeichert sind. Der Neutralisation des Metallatoms, hervorgerufen durch die Wirkung des roten Lichtes, wirkt aber sofort die durch das erregende Licht hervorgerufene Polarisation entgegen. Man hat also bei gleichzeitiger Belichtung mit erregendem und tilgendem Licht zwei entgegengesetzt gerichtete Zustände im Zentrum anzunehmen, welche je nach Stärke der Wirkung ein dynamisches Gleichgewicht im Phosphor bedingen. Die Abnahme der Leitfähigkeitswirkung bei gleichzeitiger Belichtung mit Kathodenstrahlen und rotem Licht scheint in einem Zusammenhang mit der Abnahme der DK.-Erhöhung bei Belichtung mit erregendem und auslöschendem Licht zu stehen.

1) E. Rupp, Ann. d. Phys. 73. S. 140. 1924.

Beide Wirkungen lassen sich durch eine Abnahme des Polarisationszustandes im Phosphor erklären. Es liegt daher nahe, die von Herweg¹⁾ festgestellte Verminderung des DK.-Effektes durch angeschaltete starke elektrische Felder mit der Drehung der polarisierten leuchtfähigen Moleküle im Phosphor zu erklären.²⁾ Es wird durch das angelegte elektrische Feld eine Verminderung des Polarisationszustandes im Phosphor hervorgerufen, welche durch die bei der Drehung der polarisierten Paare auftretende Neutralisation der Metallatome bedingt sein kann. Wechsellspannung zeigt eine größere vermindernde Wirkung wie Gleichspannung, was durch eine stärkere Drehung der polarisierten Paare im Phosphor verständlich wird.

Die von Wilde³⁾ festgestellte Temperaturabhängigkeit der DK.-Erhöhung zeigt ein Maximum der Wirkung bei $+140^{\circ}$. Die lichtsummenvermindernde Tilgungswirkung mit zunehmender Temperatur ließ einen Zusammenhang des Effektes mit der Tilgung vermuten.⁴⁾ Das aus den Messungen von Wilde erschlossene Maximum und die Abnahme der Elektronenverschieblichkeit mit sinkender Temperatur veranlaßten Gudden und Pohl⁵⁾ einen von Lenard im Jahre 1918 ausgesprochenen Gedanken⁶⁾ wieder aufzunehmen. Lenard hat damals versucht, die Tilgung der Phosphore mit einer Verschieblichkeit der Elektronen im Innern der Phosphore in Beziehung zu bringen. Gudden und Pohl sagen daher: „Die Tilgung sinkt mit abnehmender Temperatur und in der Tat finden wir nun durch den DK.-Effekt eine Elektronenverschieblichkeit, innerhalb der erregten Zentren, die ebenfalls mit der Temperatur heruntergeht“. Der Anlaß zur Folgerung, daß der DK.-Effekt mit der Tilgung im Zusammenhang steht, gab die äußerst hohe kurzzeitige Tilgung des ZnScu-Phosphors unter allen anderen Phosphoren. Die Versuchsergebnisse der vor-

1) J. Herweg, *Zeitschr. f. Phys.* **16**, S. 29. 1923.

2) Vgl. F. Schmidt, *Ann. d. Phys.* **70**, S. 189. 1923; H. Hinderer, *Ann. d. Phys.* **10**, S. 230. 1931.

3) R. Wilde, *Zeitschr. f. Phys.* **15**, S. 350. 1923.

4) P. Lenard, *Ausl. und Tilgung III*, S. 18f. *Akad. d. Wiss. Heidelberg* 1918.

5) B. Gudden u. R. Pohl, *Ann. d. Phys.* **68**, S. 154. 1922.

6) P. Lenard, *Ausl. und Tilgung III*, S. 79. *Akad. d. Wiss. Heidelberg* 1918.

liegenden Arbeit zeigen, daß der vermutete Zusammenhang nicht besteht. Die Deutung des Zusammenhanges des DK.-Effektes mit der Tilgung auf Grund der Temperaturabhängigkeit muß in Frage gestellt werden, da die Temperaturabhängigkeit bei der kurzwelligen Tilgung weniger gut als bei der langwelligen Tilgung festgestellt ist; es liegt hier nur eine Beobachtung vor (CaBi β), wo der Temperatureinfluß vorhanden aber nicht stark gefunden wurde.¹⁾

Der Zusammenhang des DK.-Effektes mit der Lichtemission des Phosphors hat gezeigt, daß die Größe der Wirkung von dem lichtelektrischen Elektronenstrom bei der Erregung des Phosphors abhängt, welcher je nach seiner Stärke die Anzahl der polarisierten leuchtfähigen Zentren bedingt. Untersuchungen über die Temperaturabhängigkeit des lichtelektrischen Elektronenstromes²⁾ haben gezeigt, daß dieser mit abnehmender Temperatur beim Diamant und bei der Zinkblende stark sinkt. Es ist daher anzunehmen, daß die freigemachten Elektronen Diffusionsbewegungen unter dem Einfluß der Wärmebewegung der Moleküle (Atome) des Mediums machen, welche mit wachsender Temperatur (bis zu 140°) beweglicher werden und so zu einer besseren Ausbildung des lichtelektrischen Elektronenstromes beitragen. Der Rückgang des Effektes bei Temperaturen oberhalb 140° läßt sich durch den allmählichen Übergang in den oberen Momentanzustand erklären, welcher mit steigender Temperatur vorwiegend die kleinsten Zentren hervortreten läßt, welche aber, wie die Untersuchung eines übernormalen Phosphor zeigte, nicht günstig auf die Ausbildung des DK.-Effektes einwirken.

VII. Zusammenfassung

1. Die spektrale Verteilung der DK.-Erhöhung zeigt an dünnen Schichten einen offensichtlichen Zusammenhang mit der Erregungsverteilung des Phosphors (V. Teil, Abschnitt 1 und 2).

2. Es konnte die Schichtdicke noch volldurchstrahlter ZnScu-Schichten zwischen 56 u. $80 \cdot 10^{-4}$ cm gefunden werden. (V. Teil, Abschnitt 1.)

1) P. Lenard, *Ausl. und Tilgung III.* S. 66. Anm. 299. Akad. d. Wiss. Heidelberg 1918.

2) H. Lenz, *Ann. d. Phys.* 77. S. 475. 1925.

3. Es wurde eine Abhängigkeit der DK.-Erhöhung von der Zentrenverteilung im Phosphor gefunden, die deutlich erkennen läßt, daß der DK.-Effekt an die Zahl erregter Zentren gebunden ist (V. Teil, Abschnitt 3).

4. Die spektrale Lage der Maxima des DK.-Effektes zeigt sich unabhängig von der Variation des Metallgehaltes im ZnSCu-Phosphor (V. Teil, Abschnitt 3).

5. Die ausgeprägten Maxima des DK.-Effektes lassen einen innigen Zusammenhang mit dem Leuchtvorgang im Phosphor erkennen im Gegensatz zu dem geradlinigen Verlauf der kurzwelligen Tilgung (V. Teil, Abschnitt 1 und 3).

6. Die durch Rotbelichtung bei gleichzeitiger Erregung hervorgerufene Verminderung der DK.-Erhöhung gibt eine weitere Bestätigung, daß der Mechanismus des DK.-Effektes nicht in Zusammenhang mit der Tilgung gebracht werden kann (V. Teil, Abschnitt 4).

7. Die Abhängigkeit der Rotwirkung von der Wellenlänge des erregenden Lichtes läßt deutlich erkennen, daß der Abbau-effekt von der Zahl der erregten Zentren abhängig ist (V. Teil, Abschnitt 4).

8. Die Deutung der Versuchsergebnisse (VI. Teil).

Die vorliegende Arbeit wurde auf Anregung und unter Leitung von Hrn. Prof. Dr. F. Schmidt im Radiologischen Institut der Universität Heidelberg ausgeführt.

Es ist mir ein Bedürfnis, meinen hochverehrten Lehrern, Hrn. Geheimrat Prof. Dr. Lenard und Hrn. Prof. Dr. F. Schmidt, an dieser Stelle für stete Förderung und viele Anregungen und Ratschläge, die sie dieser Arbeit angedeihen ließen, meinen herzlichsten Dank zum Ausdruck zu bringen.

(Eingegangen 24. August 1931)

Untersuchungen über die zirkulare Polarisation der Ramanlinien. I

Von W. Hanle

(Mit 3 Figuren)

Die einzelnen Ramanlinien unterscheiden sich in charakteristischer Weise durch ihre lineare Polarisation. Schon bald nach der Entdeckung der frequenzverschobenen Streustrahlung haben Raman und Mitarbeiter, Pringsheim und Mitarbeiter, Cabannes u. a.¹⁾ Polarisationsuntersuchungen ausgeführt. Es zeigte sich, daß z. B. bei Tetrachlorkohlenstoff alle Linien mehr oder minder stark linear polarisiert sind; bei anderen Substanzen, z. B. Benzol, gibt es auch vollständig unpolarisierte Ramanlinien. Bei Beobachtung der Linearpolarisation der Streustrahlung kann die Beobachtungsrichtung zunächst beliebig zum Primärstrahl liegen. Wird z. B. senkrecht zum Primärstrahl beobachtet, so sind die Ramanlinien von Tetrachlorkohlenstoff schon ohne polarisierte Einstrahlung polarisiert. Liegen Primärstrahl- und Beobachtungsrichtung einander parallel, so ist zur Erzielung von polarisiertem Streulicht auch polarisierte Einstrahlung nötig.

Bei Untersuchungen mit zirkular polarisierter Einstrahlung liegen die Verhältnisse anders. Senkrecht zum Primärstrahl wird hierbei nichts anderes beobachtet als bei unpolarisierter Einstrahlung. Hingegen konnte man bei Beobachtung parallel zur Einstrahlrichtung erwarten, daß die Ramanlinien entweder zirkular polarisiert sind und zwar mit dem gleichen Drehsinn

1) S. Venkateswaran, *Ind. I. Phys.* **3**, S. 105. 1928; A. Carelli, P. Pringsheim u. B. Rosen, *ebenda* **51**, S. 511. 1928; I. Cabannes, *Compt. rend.* **187**, S. 654. 1928; G. P. Pokrowski, *Ztschr. f. Phys.* **52**, S. 448. 1929; I. Cabannes, *Compt. rend.* **188**, S. 249. 1929; A. C. Menzies, *Phil. Mag.* **8**, S. 504. 1929; I. Cabannes, *Trans. of the Farad. Soc.* **8**, S. 813. 1929; S. Bhagavantam, *Ind. I. Phys.* **5**, S. 59 u. 603. 1930.

der Zirkularpolarisation wie die des Primärstrahls, oder unpolarisiert sind.

Man vergleiche etwa die entsprechenden Verhältnisse bei der Fluoreszenzstrahlung verdünnter Gase. Bestrahlt man Quecksilberdampf mit zirkularem Licht der Linie 2537 und beobachtet in derselben oder in der entgegengesetzten Richtung, so ist das Fluoreszenzlicht ebenfalls zirkular polarisiert und zwar bleibt der Drehsinn der Zirkularpolarisation beim Fluoreszenzakt erhalten. Wird also entgegengesetzt zum Primärstrahl beobachtet, so kehrt sich infolge der Umkehrung der Richtung natürlich auch der Sinn der zirkularen Polarisation um: Bei Einstrahlung von links zirkular polarisiertem Licht ist das Fluoreszenzlicht in diesem Fall rechts zirkular polarisiert. Wir wollen dies als „richtige Zirkularpolarisation“ bezeichnen. Auch die D_1 -Linie ist bei Einstellung von zirkular polarisiertem Licht „richtig“ zirkular polarisiert, während die D_2 -Linie unpolarisiert ist. Von „verkehrter Zirkularpolarisation“ würde man sprechen, wenn sich der Richtungssinn der Zirkularpolarisation umkehrt in der Weise, daß bei Einstrahlung von links zirkular polarisiertem Licht in gleicher Richtung zum Primärstrahl rechtszirkulares und in entgegengesetzter Richtung zum Primärstrahl linkszirkulares Licht beobachtet wird. Eine solche Erscheinung ist bei der Fluoreszenz bis jetzt nicht beobachtet und auch nicht zu erwarten, wenigstens nicht bei der Fluoreszenz einatomiger Gase oder Dämpfe; hingegen könnte man daran denken, daß bei der Fluoreszenz von Jodmolekülen ein solcher Effekt auftritt.

Bei der Streuung zeigte es sich nun, daß der Richtungssinn der Zirkularpolarisation bei einigen Ramanlinien erhalten blieb, daß hingegen einige andere Ramanlinien in verkehrter Richtung zirkular polarisiert waren. Über einige vorläufige Ergebnisse war schon in zwei Mitteilungen¹⁾ berichtet und dabei folgende allgemeingültige Regeln aufgestellt worden:

1. Der Charakter und, soweit sich schon übersehen läßt, auch der Grad der Zirkularpolarisation ist der gleiche für alle Ramanlinien, welche der gleichen Molekülschwingung zu-

1) W. Hanle, Naturw. 19. S. 375, 1931; Phys. Ztschr. 32. S. 556. 1931.

zuordnen sind; insbesondere haben Stokessche und Antistokessche Linien die gleiche Zirkularpolarisation.

2. Die Ramanlinien größter Intensität sind bei linearer Einstrahlung im allgemeinen stark linear polarisiert; bei zirkularer Einstrahlung zeigen sie richtige zirkulare Polarisation.

3. Diejenigen Ramanlinien, welche bei linear polarisierter Einstrahlung unpolarisiert oder wenigstens stark depolarisiert sind, sind bei zirkularer Einstrahlung verkehrt zirkular polarisiert.

4. Die Zahl der verkehrt zirkular polarisierten Ramanlinien sowie die Stärke der zirkularen Polarisation der einzelnen Linien ist bei den verschiedenen Substanzen ganz verschieden. Je symmetrischer das streuende Molekül ist, desto größer ist die Zahl der verkehrt zirkular polarisierten Ramanlinien und desto stärker scheint der Polarisationsgrad zu sein.

Unabhängig von diesen Untersuchungen hat Bär¹⁾ etwa die gleichen Resultate erhalten.

Im folgenden soll nun eine ausführliche Beschreibung der Versuchsanordnung und der experimentell gefundenen Daten über Zirkularpolarisation von Ramanlinien verschiedenster Substanzen gebracht werden.

Versuchsanordnung

Als Lichtquelle diente eine Quarzquecksilberlampe für end-on Beobachtung. Die Linse *L* bildete den mittleren Teil der Quecksilberlampe auf die Mitte des langen Ramangefäßes *R* ab. In dem Trog *T* befand sich verdünnte Kupfersulfatlösung, um den großen Glan-Thompson-Nicol *N* von der Wärmestrahlung der Quecksilberlampe zu schützen. *G* ist ein Viertelwellenlängen-Glimmerblättchen. In der Mitte des Strahlenganges befand sich ein kleiner Spiegel *S*, welcher das im Ramangefäß nach rechts (Fig. 1) gestreute Licht aus dem Primärstrahlengang herauswarf. Vermittelst des Kondensors *C* wurde der Spiegel auf den Spalt des Spektrographen *Sp* abgebildet. Das aus dem Ramangefäß über den Spiegel und den Kon-

1) R. Bär, Naturw. 19. S. 463. 1931; Helv. Phys. Acta 4. S. 130. 1931.

densor auf den Spektrographenspalt gelangende Strahlenbündel des Streulichtes ist punktiert eingezeichnet. Eine vor dem

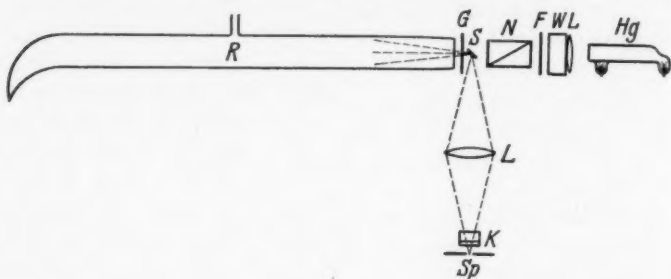


Fig. 1

Spektrographenspalt stehende Kalkspatkombination erlaubte, die senkrecht zueinander polarisierten Strahlen des Streulichtes zu trennen. Im folgenden seien einige wichtige Einzelheiten erläutert.

Optik der Zirkularpolarisation

Der Primärstrahl wurde durch den Nicol N in Verbindung mit dem Glimmerblättchen zirkular polarisiert. Leider gibt es keine günstige Lösung für eine achromatische Viertelwellenlängeplatte. Alle doppelbrechenden Kristalle haben eine ziemlich große Dispersion der Doppelbrechung. Man kann ein und dasselbe $\lambda/4$ -Blättchen nur für einen beschränkten Spektralbereich benutzen. Meist wurde ein $\lambda/4$ -Blättchen für 4358 benutzt. Dieses gibt noch bis 4800 und 4200 einigermaßen gute Zirkularpolarisation, während sie über 5000 und unter 4000 sehr schlecht ist. Übrigens kann man, wenn man gerade kein passendes Viertelwellenlängenblättchen für den gewünschten Spektralbereich zur Verfügung hat, die Doppelbrechung dadurch korrigieren, daß man das Blättchen schief in den Strahlengang stellt. Das Streulicht durchsetzt nun dasselbe $\lambda/4$ -Blättchen noch einmal. Ist das Streulicht zirkular polarisiert, so wird es von dem Glimmerblättchen in linear polarisiertes Licht verwandelt. Ist der zirkulare Drehsinn des Streulichtes der gleiche wie der des Primärlichtes, so steht

nach Durchgang durch das $\lambda/4$ -Blättchen die Ebene der Linearpolarisation des Streulichtes senkrecht zur Schwingungsebene des Primärlichtes, da sich die Phasenverschiebungen beim Hin- und Rückgang durch das Glimmerblättchen addieren und sich dadurch die Schwingungsebene um 90° dreht. Kehrt sich dagegen der Rotationssinn der Zirkularpolarisation bei der Streuung um, so fällt die Schwingungsebene des Streulichtes nach Durchgang durch das Glimmerblättchen wieder mit der Schwingungsebene des Primärstrahles zusammen.

Streuengefäß

Dieses war über 1 m lang, da die Intensität des zur Beobachtung gelangenden Streulichtes direkt mit der Länge des Streuengefäßes wächst. Der Nicol hatte eine Öffnung von etwa 3,5 cm. Das Ramengefäß hatte in seiner ganzen Ausdehnung einen Durchmesser von 6,5 cm; am Ende war es konisch auf 4,5 cm verengt, damit das an der Eintrittsseite der Quecksilberstrahlung aufgeblasene plane Fenster nicht allzu groß sein mußte. Am anderen Ende war es zu einem Horn ausgezogen. In der Mitte war ein Ansatz zum Einfüllen der zu untersuchenden Flüssigkeit. Man könnte daran denken, das Ramengefäß enger zu machen, so wie es Bär für Ramanversuche vorgeschlagen hat; die Intensität würde dadurch nicht verkleinert, da die Lichtstrahlen infolge von Totalreflexion in der Flüssigkeit bleiben. Bei Polarisationsbeobachtungen ist diese Anordnung jedoch sehr unsicher. Denn wird zirkular polarisiertes Licht total reflektiert, so ändert es seinen Polarisationszustand. Ist der Einfallswinkel nicht ganz flach, so wird es stark elliptisch. Im Mittel wird das Licht durch Totalreflexionen mehr oder minder stark depolarisiert. Häufige Reflexionen an der Glaswand können den Polarisationsgrad beträchtlich herabsetzen und den ganzen Polarisationsseffekt verwischen. Daher wurde auf die Ausnützung der Totalreflexion verzichtet und das Gefäß so weit wie möglich gemacht. Allerdings wird dann auch das Volumen sehr groß, es betrug hier nahezu 3 Liter. Mit einer solchen Anordnung lassen sich also nur billig zu beschaffende Substanzen untersuchen. Eine Weiterbildung der beschriebenen Anordnung für Ramanuntersuchungen geringer Substanzmengen ist in Vorbereitung.

Spiegelsystem

Das in entgegengesetzter Richtung zum Primärstrahl gestreute Licht wurde dadurch der Beobachtung zugänglich gemacht, daß ähnlich wie in der Bärtschen Anordnung ein kleines Spiegelchen in den Strahlengang gebracht wurde. Nur befand sich der Spiegel nicht seitlich, sondern in der Mitte. Auf diese Weise wird die Zahl der Totalreflexionen an der Gefäßwand vermindert. Eine weitere Abänderung bestand in der Benutzung eines zweiten in der Figur nicht eingezeichneten Spiegels. Denn läßt man polarisiertes Licht an einem Spiegel reflektieren, so wird sein Polarisationszustand geändert. Man könnte die Apparatur auf Polarisation eichen, aber das ist umständlich und bringt leicht Fehler herein. Einfacher und besser ist es, man läßt das Licht ein zweites Mal reflektieren und zwar zunächst von dem kleinen Spiegel *S* in Fig. 1 aus der horizontalen Richtung nach unten und von einem in dieser Figur nicht eingezeichneten größeren Spiegel aus der vertikalen Richtung nach vorne. Was der eine Spiegel an der Polarisation des Lichtes fälscht, macht der andere wieder richtig. Der Polarisationszustand und der Polarisationsgrad des Lichtes bleibt erhalten. Den geringen Intensitätsverlust infolge zweimaliger Reflexion nimmt man gerne in Kauf, wenn man dafür sicher ist, daß die Polarisation nicht gefälscht wird. Die Größe der Spiegel war so bemessen, daß das Licht möglichst wenig geschwächt wurde. Da der Spiegel *S* auf den Spalt des Spektrographen im Verhältnis 1:1 abgebildet wurde, hätte im Prinzip für ihn die Größe des Spaltes genügt. Da man immerhin mit kleinen Erschütterungen und gegenseitigen Verschiebungen zwischen Spektrograph und übriger Apparatur rechnen mußte, wurde der Spiegel etwa 2×3 mm gewählt. Rechts von dem Spiegel *S* befand sich außerdem ein Blende, um zu verhindern, daß schief laufende Strahlen aus dem Primärstrahlengang an dem Planfenster des Ramengefäßes reflektiert und noch auf dem Spiegel und dadurch in den Spektrographen gelangen konnten. Natürlich wird dadurch ein beträchtlicher Teil des Primärlichtes abgeschnitten. Im Interesse der Lichtstärke der Apparatur wurde eingehend untersucht, wie groß die Blende sein mußte. Sie betrug bei unseren Versuchen 6×6 mm bei etwa 12 mm Abstand Spiegel-Planfenster.

Analysator

Zur Untersuchung der Polarisation des Streulichtes dient gewöhnlich ein Kalkspat mit vertikalen Endflächen. Bildet man den Spiegel S mittelst der Linse L über den Kalkspat K auf die Spaltebene Sp ab, so entstehen dort 2 Bilder des Spiegels, deren Intensitätsverhältnis den Polarisationsgrad angibt. Liegen die Bilder übereinander, so werden sie im Spektralapparat in zwei übereinanderliegende Spektren auseinandergezogen; diese sind aber, da sie senkrecht zueinander polarisiert sind, an den Prismen in verschiedener Weise durch Reflexion geschwächt worden. Ihr Intensitätsverhältnis ist nicht mehr dasjenige der Kalkspatbilder in der Spaltebene und gibt daher nicht mehr den Polarisationsgrad. Z. B. sind bei Einstrahlung von unpolarisiertem Licht die Spektren nicht intensitätsgleich, es wird also eine Polarisation durch die Apparatur vorgetäuscht. Bei dem hier benutzten Dreiprismenspektrographen ist die Fälschung außerordentlich stark. Besonders störend ist dies, wenn der Polarisationsgrad sehr klein ist. Man hat dann 2 Bilder miteinander zu vergleichen, deren Intensität wenig verschieden ist. Oft überwiegt dann der infolge der Schwächung an den Prismen entstehende Intensitätsunterschied den wahren Intensitätsunterschied und erfordert eine sorgfältige Eichung der Apparatur. Man vermeidet diese Erscheinung, wenn man das Licht nach dem Durchgang durch den Kalkspat depolarisiert. Dies geschieht am besten durch eine zweite geeignet geschnittene Kalkspatplatte, wie an anderer Stelle ausführlich beschrieben wurde.¹⁾ Man erreicht dadurch, daß die beiden Kalkspatbilder bei unpolarisiertem Licht genau die gleiche Intensität haben und daß bei polarisiertem Licht ihr Intensitätsverhältnis exakt den Polarisationsgrad angibt, unabhängig von einer eventuellen Schwächung durch Reflexion an den Prismen eines Spektrographen.

Justierung

Zunächst wurde der Primärstrahlengang zentriert. Dann wurde das Ramangefäß weggenommen, die Quecksilberlampe abgeblendet und von der entgegengesetzten Seite (von links in Fig. 2) der Spiegel S mit einer Hilfslichtquelle beleuchtet.

1) W. Hanle, Ztschr. f. Instrumentenkunde 51. S. 488. 1931.

Das Spiegelsystem wurde hierauf so justiert, daß das an den Spiegeln reflektierte Strahlenbündel den Kondensor *L* symmetrisch erfüllte. Um dieses ausführen zu können, war der Spiegel *S* nach allen möglichen Richtungen drehbar. Hierauf wurde das Streugefäß wieder in den Strahlengang gebracht. Seine vordere Planfläche befand sich zunächst mehrere Zentimeter vom Spiegel *S* entfernt. An der Planfläche reflektiertes Quecksilberlicht gelangte jetzt über das Spiegelsystem in den Spektralapparat. Man überzeugte sich zunächst durch eine photographische Aufnahme davon, daß das $\lambda/4$ -Blättchen in dem interessierenden Spektralbereich gute zirkulare Polarisation gab, was daran zu erkennen war, daß das eine der Kalkspatbilder nahezu vollständig fehlte. Man überzeugte sich ferner von der Güte der Kalkspatkombination: Entfernte man den Nicol *N*, so mußten beide Kalkspatbilder im Spektrum streng gleiche Intensität haben.

Störend scheint zunächst die Beobachtung, daß in dem Glimmerblättchen Interferenzen auftreten und infolgedessen das Spektrum von engen Polarisationsstreifen durchzogen ist. Läßt man das Quecksilberlicht an der Glaswand reflektieren, so sind die Interferenzstreifen sehr ausgeprägt, da das auf den Spiegel gelangende Strahlenbündel nahezu parallel ist. Bei dem Streulicht liegen die Verhältnisse anders. Das vom Ramangefäß auf den Spiegel *S* fallende Streulicht ist stark konvergent, wodurch sich die Interferenzfransen des Glimmerblättchens praktisch vollständig verwischen. Dies ist sehr wichtig. Denn durch die Polarisationsstreifen könnte leicht eine Polarisation nichtpolarisierter Linien vorgetäuscht werden. Die Interferenzstreifen der zu den beiden Kalkspatbildern gehörenden Spektren sind nämlich gegeneinander verschoben. Fällt nun eine Ramanlinie in dem einen Spektrum (etwa in dem, welches die linkszirkuläre Schwingung enthält) gerade auf einen hellen Interferenzstreifen, im anderen Spektrum (welches die rechtszirkuläre Schwingung enthält) auf einen dunklen Interferenzstreifen, so würde sie polarisiert scheinen. Man hat ein einfaches Mittel, um diese Fehlerquelle zu kontrollieren. Man nimmt den Nicol *N* weg und photographiert die Streustrahlung auf diese Weise bei Erregung durch unpolarisiertes Licht. Dann müssen alle Linien in den Spektren

der beiden Kalkspatbildern gleiche Intensität haben. Solche Kontrollversuche wurden ab und zu ausgeführt.

Nach Beendigung der Justierungen wurde das Ramangefäß bis auf etwa 12 mm an den Spiegel S geschoben, so daß gerade das an der Planfläche reflektierte Primärlicht infolge der Blende B nicht mehr auf den Spiegel S_1 gelangen konnte. Die Intensität des Streulichtes im Spektralapparate war sehr gering. Die Belichtungszeiten betrugen je nach der Substanz, der Belastung der Quecksilberlampe und der Spaltweite des Spektrographen 2—50 Stdn. Die Primärlinien waren meist sehr überstrahlt, wesentlich mehr als bei anderen Raman-aufnahmen. Dies liegt an der Art der Anordnung: die ganze Rohrwand wird von dem Primärstrahlenbündel getroffen. Wird irgendwo infolge einer Unebenheit, von Staub oder einem Luftbläschen das Licht an der Wand gestreut, so gelangt ein Teil über den Spiegel S in den Spektralapparat. Aber nicht nur die Primärlinien sind im Streuspektrum sehr stark, auch der kontinuierliche Grund der Quecksilberdampfstrahlung ist leider meist sehr beträchtlich. Mehrere Substanzen hatten auch ein kontinuierliches Spektrum, welches wohl als Fluoreszenz zu deuten ist. Dieser Untergrund stört nicht so sehr, wie derjenige der Quecksilberlampe. Denn das Fluoreszenzlicht ist im allgemeinen unpolarisiert. Also liegen die Ramanlinien auf einem für beide Spektren gleichen Untergrund. Bei nicht allzu großer Schwärzung wirkt dies wie ein gleichmäßiger Schleier, welcher nicht besonders stört. Hingegen ist der kontinuierliche Untergrund, welcher von der Quecksilberlampe herrührt, im Streulicht mehr oder minder stark polarisiert und kann die Erkennung schwacher Polarisation nicht sehr intensiver Ramanlinien unmöglich machen.

Von jeder Substanz wurden mindestens drei Aufnahmen gemacht, eine Aufnahme langer Expositionszeit bei zirkularer Einstrahlung, eine entsprechende Aufnahme kurzer Expositionszeit und eine Aufnahme bei linear polarisierter Einstrahlung. Zwischendurch wurde der Nicol herausgenommen, um den oben erwähnten Kontrollversuch auszuführen. Bei besonders interessierenden Substanzen wurden Glimmerblättchen verschiedener Dicke benutzt, um für alle Spektralbereiche eine möglichst gute Zirkularpolarisation zu erhalten.

In Fig. 2 sind einige der mit der beschriebenen Apparatur erhaltenen Ramanspektren dreifach vergrößert reproduziert.

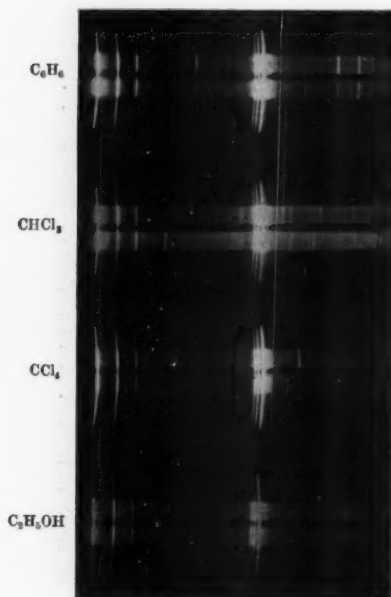


Fig. 2

Die Primärlinien sind hier überexponiert. Bei CCl_4 , C_6H_6 und $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ wurde mit linkszirkular polarisiertem Licht eingestrahlt. Man sieht, daß die intensivste Ramanlinie von CCl_4 ($\Delta\nu = 459$) im oberen Spektrum stärker ist, während die weniger intensiven Ramanlinien ($\Delta\nu = 217, 313, 762, 792$) im unteren Spektrum stärker sind. Dies entspricht einer richtigen Zirkularpolarisation der stärksten Ramanlinie von CCl_4 ($\Delta\nu = 459$) und einer verkehrten Zirkularpolarisation aller anderen Ramanlinien von CCl_4 . Entsprechendes gilt für die Ramanspektren von C_6H_6 und $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$, nur daß hier mehr Ramanlinien richtig zirkular polarisiert sind. Bei CHCl_3 wurde rechtszirkulares Licht zur Einstrahlung verwandt. Hier sind also diejenigen Linien, welche unten stärker sind, richtig zirkular polarisiert und diejenigen, welche oben stärker sind, verkehrt zirkular polarisiert.

Versuchsergebnisse und Diskussion

Folgende Substanzen wurden untersucht:

Tetrachlorkohlenstoff, Chloroform, Benzol, Toluol, Xylol, Monochlorbenzol, Benzaldehyd, Methylalkohol, Äthylalkohol, Amylalkohol, Ameisensäure, Essigsäure, Aceton, Äther, Glycerin, Trichloräthan, Acetyltetrachlorid, Zyklohexan, Wasser, Schwefelsäure, Salpetersäure, Ammoniak, Schwefelkohlenstoff.

Allen gemeinsam ist das Verhalten der Primärlinien bei der Streuung, während das Verhalten der einzelnen Raman-

linien für die betreffende Substanz charakteristisch ist. Daher soll zunächst das Resultat für die unverschobene Streulinie mitgeteilt werden.

1. Zirkularpolarisation bei den Primärlinien

Bei den meisten Aufnahmen waren die Primärlinien weit überexponiert. Man kann dann über den Polarisationszustand dieser Linien nichts aussagen. Hingegen sind die Rotationsverbreiterungen zu beiden Seiten der Primärlinien noch einigermaßen normal geschwärzt. Einige Aufnahmen mit sehr engem Spalt ließen diese Schwänze sehr gut herauskommen. Die Primärlinien selbst waren etwa bei dem zehnten Teil der Belichtungszeit normal geschwärzt. Es zeigte sich, daß die Mitte der Primärlinien bei zirkularer Einstrahlung schwach zirkular polarisiert ist und zwar mit dem richtigen Rotationssinn; bei linearer Einstrahlung ist sie linear polarisiert. Hingegen sind die Schwänze der Linien, welche als Rotationsstruktur zu deuten sind, bei zirkularer Einstrahlung verkehrt zirkular polarisiert.¹⁾ Bei linearer Einstrahlung sind die Schwänze unpolarisiert, wie schon andere Autoren gefunden haben.²⁾

Die Erklärung für die verkehrte Zirkularpolarisation der Rotationsstruktur der Primärlinien ist sehr einfach. Faßt man den Streuakt als einen Übergang des Moleküls von einem Grundniveau über ein in Fig. 3 gestrichelt gezeichnetes Zwischenniveau zurück in eines der Grundniveaus auf, so gilt für jeden dieser Teilübergänge, welche als Ganzes den Streuakt ergeben, die Auswahlregel für die Rotationsquantenzahl $\Delta m = \pm 1$. Uns interessiert hier besonders die Bedeutung dieser Auswahlregel für die Polarisation. Sie besagt, daß bei

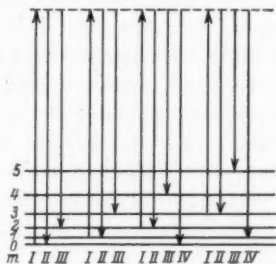


Fig. 3

1) Hr. G. Placzek hat mich freundlicherweise darauf aufmerksam gemacht, daß bei der Rotationsverbreiterung der Primärlinien verkehrte Zirkularpolarisation zu erwarten ist. R. Bär hat unterdessen die gleiche Beobachtung in den *Helv. Phys. Acta* IV. S. 130. 1931 mitgeteilt.

2) C. V. Raman u. K. S. Krishnan, *Nature* 122. S. 882. 1928; A. Carelli, *Rend. Lincei* 9. S. 165. 1929; E. L. Hill u. E. L. Kemble, *Proc. Nat. Acad. Amer.* 15. S. 387. 1929.

jedem solchem Übergang das Molekül einen Drehimpuls gewinnt oder verliert. Für den Gesamtübergang bei dem Streuakt gilt also entweder $\Delta m = 0$ oder $\Delta m = \pm 2$. Im ersten Fall entsteht eine Linie an derselben Stelle der Frequenzskala wie die Primärlinie. Für die Polarisation gilt die Aussage, daß sich der Drehimpuls dabei nicht ändert. Das heißt beim Streuakt bleibt die Art der Zirkularpolarisation erhalten. Ist das Primärlicht linkszirkular polarisiert, so ist, in der gleichen Richtung beobachtet, die Mitte der unverschobenen Linie des Streulichtes wieder linkszirkular polarisiert und bei entgegengesetzter Beobachtung rechtszirkular polarisiert. Im zweiten Fall (Übergänge mit $\Delta m = \pm 2$) entstehen links und rechts von der Mitte der unverschobenen Linie liegende Linien, die hier nicht aufgelöst als Schwänze der Primärlinien erscheinen. Für ihre Polarisation sagt die Auswahlregel jetzt aus, daß sich der Drehimpuls bei solchen Übergängen zweimal ändern muß. Ist also das Primärlicht linkszirkular polarisiert, so muß das Streulicht dieser Frequenzen, in der gleichen Richtung beobachtet, rechtszirkular polarisiert sein, in der entgegengesetzten Richtung beobachtet linkszirkular polarisiert. Der experimentelle Befund, daß die Schwänze der Primärlinie verkehrte Zirkularpolarisation haben, zeigt, daß die Überlegungen über die Übertragung von Drehimpuls an das Molekül beim Streuakt richtig sind.

2. Zirkularpolarisation bei den Ramanlinien

Von den eigentlichen Ramanlinien, welche dadurch entstehen, daß das Molekül beim Streuakt Schwingungsenergie aufnimmt oder abgibt, interessieren natürlich diejenigen besonders, welche verkehrte Zirkularpolarisation geben. Es hat sich nun gezeigt, daß dies im allgemeinen die schwächeren Linien sind. Daher war es oft nötig, so lange zu exponieren, bis auch die schwächsten Linien erschienen. Oft war dann der kontinuierliche Untergrund so stark, daß ein deutliches Erkennen der Polarisation unsicher wurde. Zur Beurteilung der Sicherheit unserer Ergebnisse werden daher die vollständigen Daten über die beobachteten Ramanlinien der einzelnen Substanzen mitgeteilt. In einer ersten Reihe von Tabellen sind die Frequenzen der Ramanlinien, die Frequenzen

der ihnen zuzuordnenden Molekülschwingungen, beide in Wellenzahlen, und die Art der beobachteten Zirkularpolarisation zusammengestellt. *r* bedeutet richtig, *v* verkehrt zirkular polarisiert; intensive Polarisation ist durch Fettdruck bezeichnet; *sch* bedeutet schwach, *m* mäßig, *g* gut, *st* stark, *u* unpolarisiert.

Die Ausmessung der Linien geschah mittelst eines kleinen Komparators. Auf eine größere Genauigkeit als ungefähr 10 cm^{-1} konnte verzichtet werden, da die genaue Frequenz der Ramanlinien aller hier auf zirkulare Polarisation untersuchter Substanzen aus Arbeiten anderer Autoren bekannt ist. Der Unterschied zwischen den in der Literatur gefundenen Werten und den hier grob gemessenen Wellenzahlen betrug meist nur wenige cm^{-1} . Daher war eine Identifizierung der Linien ganz einfach. Die in den Tabellen angegebenen Wellenzahlen der Ramanlinien und der Molekülschwingungen sind aus der Literatur entnommen. Nur bei einigen schwächeren Linien, welche bis jetzt nicht ausgemessen waren, sind unsere Meßwerte benutzt. Bei fast allen Linien wurde auch die Linearpolarisation bei der Streuung von linear polarisiertem Licht beobachtet. Diese Untersuchungen unterscheiden sich insofern von den Polarisationsuntersuchungen anderer Autoren, als diese senkrecht zum Primärstrahl beobachtet haben, während bei der hier beschriebenen Versuchsanordnung in Richtung bzw. in entgegengesetzter Richtung des Primärstrahls beobachtet wird. Es besteht eine allgemeine Übereinstimmung zwischen den Polarisationsbeobachtungen senkrecht zum Primärstrahl und denjenigen parallel zum Primärstrahl, wie für Nichtkristalle auch theoretisch ohne weiteres einzusehen ist.

In einer zweiten Reihe von Tabellen sind die Resultate an den einzelnen Substanzen zusammengestellt. In den ersten Spalten stehen die Intensitäten, in den zweiten die Frequenzen der Molekülschwingungen, in den dritten die Art der beobachteten Zirkularpolarisation, in den vierten Spalten die meist aus der Literatur übernommene Stärke der Linearpolarisation; und zwar wird üblicherweise der sogenannte Depolarisationsgrad angegeben, das ist das Verhältnis der Intensitäten des vertikalschwingenden und des horizontalschwingenden Anteils der Streustrahlung.

1. Tetrachlorkohlenstoff CCl_4 . Diese Substanz eignet sich für Untersuchungen der Zirkularpolarisation weitaus am besten. Erstens hat sie nur wenige Ramanlinien, insbesondere fallen an keiner Stelle zwei verschiedenen Molekülschwingungen zuzuordnende Ramanlinie praktisch aufeinander, wie es bei anderen Substanzen häufig der Fall ist, zweitens ist der kontinuierliche Untergrund der Streustrahlung ganz schwach und drittens ist die Stärke der Linearpolarisation und auch der Zirkularpolarisation hier besonders gut.

Tabelle 1

Tabelle 2

Tetrachlorkohlenstoff CCl_4

ν	$\Delta\nu$	Zirkulare Pol.
22143	795	v
175	763	v
478	460	r
531	464	r
575	464	r
623	315	v
679	316	v
722	216	v
23157	-219	v
253	-315	v
399	-461	r
915	790	v
945	760	v
24059	457	r
204	312	v
247	458	r
394	311	v
488	217	v

J	$\Delta\nu$	Zirkulare Pol.	Zahl d. Beob.	Lin. Pol. $J_1 : J_2$
8	217	v (st)	3	0,75
8	313	v (st)	3	0,8
10	459	r (st)	4	0,1
6	762	v (st)	2	0,75
6	792	v (st)	2	0,75

Die stärkste Ramanlinie mit $\Delta\nu = 458$, welche richtig zirkular polarisiert ist, entspricht einer einfachen Pulsation des gesamten Chlor-Tetraeders gegen das zentrale Kohlenstoffatom. Diese Linie ist richtig zirkular polarisiert, d. h. wird beim Streuakt diese Molekülschwingung angeregt, so ändert sich dabei der Drehimpuls des Moleküls nicht. Theoretisch gibt es noch drei weitere Schwingungen. Experimentell erhält man ebenfalls noch drei Schwingungen, wenn man das Dublett $\Delta\nu = 758$ und 789 mit Fermi als Aufspaltung einer einzigen Schwingung betrachtet.¹⁾ Diese Schwingungen sind alle entartet. Sie müssen daher, wie Placzek²⁾ gezeigt hat, bei linearer Einstrahlung stark depolarisiert sein, was dem experi-

1) E. Fermi, Ztschr. f. Phys. 71. S. 251. 1931.

2) G. Placzek, Ztschr. f. Phys. 70. S. 84. 1931.

mentellen Befund entspricht. Bei zirkularer Einstrahlung sind sie falsch zirkular polarisiert.

2. Chloroform CHCl_3 . Auch Chloroform weist verhältnismäßig gute Polarisation seiner Ramanlinien auf. Nur ist die Zahl der richtig zirkular polarisierten Linien wesentlich größer als bei Tetrachlorkohlenstoff.

Tabelle 3

Tabelle 4

Chloroform CHCl_3

ν	$\Delta \nu$	Zirkulare Pol.	J	$\Delta \nu$	Zirkulare Pol.	Zahl d. Beob.	Lin. Pol. $J_I : J_{II}$
21684	3021	r (m)	3	263	v	5	0,75
716	1222	v	5	366	r	3	0,22
22170	768	v	5	668	r (st)	5	0,13
270	668	r (st)	1	768	v	2	0,5
324	671	r	0	1222	v	2	0,2
572	366	r (g)	3	3025	r	3	0,22
633	362	u oder r					
675	263	v (st)					
23198	- 260	v					
299	- 361	r					
486	1219	v					
603	665	r					
847	669	r					
944	761	v					
24037	668	r (st)					
148	368	r					
255	261	v					
273	3017	r					
360	3029	r					
445	260	v					
965	- 260	v					

3. Methylalkohol CH_3OH .

Tabelle 5

Tabelle 6

Methylalkohol CH_3OH

ν	$\Delta \nu$	Zirkulare Pol.	J	$\Delta \nu$	Zirkulare Pol.	Zahl d. Beob.	Lin. Pol.
21476	1462	v	5	1032	r (sch)	2	ja
578	1360	r	0	1257	r	1	
681	1257	r	5	1360	r	1	
767	2938	r	5	1462	v	1	
875	2830	r	8	2832	r	2	ja
908	1032	r	6	2945	r	2	ja
23674	1031	r					
24407	2951?	r					
450	2939	r					
555	2834	r					

4. Athylalkohol C_2H_5OH .

Tabelle 7

Tabelle 8

Äthylalkohol C_2H_5OH

ν	$\Delta \nu$	Zirkulare Pol.	J	$\Delta \nu$	Zirkulare Pol.	Zahl d. Beob.	Lin. Pol.
20010	2928	r	0	450	v	1	
070	2868	r	3	884	r	2	ja (sch)
21485	1453	v	0	1047	v	2	
584	3121	r	1	1272	?	2	
669	1269	r	2	1461	v	2	
728	2977	v	2	2872	r	2	ja
773	2932	r	4	2930	r	3	ja (st)
829	2876	r	2	2973	v?	1	ja
891	1047	v	—	3121?	r	1	
22052	886	r					
488	450	v					
23235	1470	(v)					
430	1275	v					
634	?	r					
658	1047	v					
823	882	r					
24350	?	r					
419	2970	r od. u					
460	2929	r					

5. Amylalkohol $C_5H_{11}OH$.

Tabelle 9

Tabelle 10

Amylalkohol $C_5H_{11}OH$

ν	$\Delta \nu$	Zirkulare Pol.	J	$\Delta \nu$	Zirkulare Pol.	Zahl d. Beob.	Lin. Pol.
20058	2880	r	2	767	r	2	pol.
21472	1466	v	2	830	r	2	pol.
592	1346	v	0	1168	r	1	
645	2876	r	2	1339	v?	1	
723	2982	v	4	1458	v	1	unp.
770	1168?	r	4	2880	r	3	stark
829	1109	r	—	2982	v	1	unp.
	2876						
22104	834	r					
169	769	r					
23875	830	r					
937	768	r					

Die Alkohole haben lange nicht so gute Polarisierung. Trotzdem konnte fast bei allen Ramanschwingungen die Art der Zirkulärpolarisation eindeutig festgelegt werden. Unsicher ist

nur die Polarisation der Schwingungen 2970 und 1272 bei Äthylalkohol. Zwar ist die Ramanlinie $\nu = 21728$, welche eine Molekülschwingung $\Delta\nu = 2977$ gibt, eindeutig verkehrt zirkular polarisiert, hingegen ist die Linie $\nu = 24419$, welche der gleichen Molekülschwingung zuzuordnen ist, richtig zirkular polarisiert oder unpolarisiert. Vielleicht liegt hier ein Zuordnungsfehler vor, was bei der hier benutzten kleinen Dispersion nicht zu entscheiden ist. Ebenso ist $\nu = 21669$ richtig und $\nu = 23430$ verkehrt zirkular polarisiert, obgleich beide Ramanlinien wieder der gleichen Molekülschwingung $\Delta\nu = 1272$ zugeordnet werden.

6. Benzol C_6H_6 .

Tabelle 11

ν	$\Delta\nu$	Zirkulare Pol.
21330	1608	v (st)
	3186	
354	1583	v (st)
	3161	
456	3062	r
463	3052	v?
521	3182	r
561	2954	r
641	3062	r
656	3064	v
758	1180	v
	2946	
945	993	r
22002	992	r
049	990	r
085	852	r
332	606	u od. v
516	?	r?
23523	1180	r
	992	
713	991	r
859	845	v od. u
914	602	v od. u
927	990	r?
24100	603	v
226	3064	r
	3158	v?
289	3064	r
304	3049	v
403	2950	r

Tabelle 12

Benzol C_6H_6

J	$\Delta\nu$	Zirkulare Pol.	Zahl d. Beob.	Lin. Pol. $J_I : J_{II}$
2	604	v	3	1
0	849	v od. u	2	1
8	991	r	6	<0,04
1	1178	f?		1
1	1583	f?		1
1	1607	f?		
2	2951	r	2	—
1	3049	f	2	1
4	3062	r	3	0,35
0	3161	(f)	1	—
2	3184	r	1	—

7. Toluol $C_6H_5CH_3$.

Tabelle 13

ν	$\Delta\nu$	Zirkulare Pol.
19790	3148?	r
20017	2921	r
21190	?	v
335	1603	v
352	2983?	v
461	3054	r
561	1377	v (sch)
605	2920?	r
651	3053	r
670	1569	v?
729	2975	r
	1209	
	1209	
785	1153	r
	2919	
	1200?	
840	1200?	r
908	1030	r
935	1003	r
993	1002	r
22036	1002	r
153	785	r
207	788	r
317	621	v
419	519	r (sch)
719	218	v
23498	1207	r
514	1002	r
548	1155	v
676	1028	r (st)
703	1001	r (st)
729	786	(r)
921	783	r
24083	621	v
185	519	(r)
237	3053	(r)
299	3054	(r)
370	2920	(r)
430	2921	(r)
447	2918	(r)

Tabelle 14

Toluol $C_6H_5CH_3$

J	$\Delta\nu$	Zirkulare Pol.	Zahl d. Beob.	Lin. Pol. $J_I : J_{II}$
1	218	v	1	1
2	519	r (sch)	2	0,7
0	621	v	2	0,9
4	786	r	4	0,2
5	1002	r	5	} 0,2
2	1028	r	2	
1	1154	v	1	—
3	1209	r	4	0,2
1	1377	v (sch)	2	0,7
1	1603	v	1	0,8
2	2920	r	5	0,2
1	2981	v?	1	—
5	3054	r	4	0,7
—	3148?	r	1	—

Sehr gute Zirkularpolarisation zeigen die Ramanlinien von Benzol und Toluol. Nicht ganz erklärlich ist die verkehrte Zirkularpolarisation der Linie $\nu = 21758$ von Benzol. Hier überlagern sich zwei Linien, von denen die intensivere mit $\Delta\nu = 2941$ sicher richtig zirkular polarisiert ist. Bei Toluol wurde eine von andern Autoren nicht erwähnte Linie einer Schwingungsfrequenz von $\Delta\nu = 3148$ zugeordnet.

Interessant ist natürlich die Frage, ob entsprechende Linien verschiedener Substanzen, also

Linien, welche der gleichen Molekülschwingung zuzuordnen sind, gleiche Zirkularpolarisation haben. In Tab. 15 sind die Resultate für

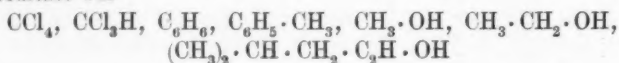


Tabelle 15

CCl_4	217	v	313	v	459	r	762	v	792	v	1222	v	3025	r	3161	(v)	3184	r
CHCl_3	263	v	366	r	608	r	768	v	768	v	1222	v	1584	v?	3049	v	3062	r
C_6H_6	605	v	849	v	991	r	1178	v	1222	v	1377	v (sch)	1605	v	2951	r	3054	3148
$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3$	218	v	519	621	786	r	1002	r	1028	1154	1209	1377	1603	2920	2981	r	3054	3148
CH_3OH	450	v	884	r	1032	r (schw)	1257	r	1272	?	1339	v	1462	v	2590	2832	2938	3121?
$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	450	v	884	r	1032	r (schw)	1257	r	1272	?	1339	v	1462	v	2590	2832	2938	3121?
$\text{C}_3\text{H}_7\text{OH}$	767	r	830	r	1047	v	1168	r	1272	?	1339	v	1458	v	2880	r	2982	v

nochmals übersichtlich zusammengestellt. Schwingungen verschiedener Substanzen, welche sich entsprechen, sind untereinandergestellt. Man sieht, daß in diesem Fall der Charakter der Zirkularpolarisation gewahrt bleibt. Besonders markante Beispiele sind die Polarisationen bei $\Delta\nu = 762$ von CCl_4 und $\Delta\nu = 768$ von CHCl_3 , bei $\Delta\nu = 1605$ von C_6H_6 und $\Delta\nu = 1603$ von $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3$, sowie bei $\Delta\nu = 1462$ von CH_3OH , $\Delta\nu = 1461$ von $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ und $\Delta\nu = 1458$ von $\text{C}_8\text{H}_{11}\text{OH}$. Schwingungen verschiedener Substanzen, welche zwar nicht die gleiche Frequenz haben, vermutlich aber doch zusammengehören, sind durch Pfeile miteinander verbunden.

Einen Teil der hier benutzten Apparate verdanke ich einer Stiftung der Helmholtzgesellschaft; einen großen Nicol hatte mir die Firma Carl Zeiss freundlichst zur Verfügung gestellt.

Jena, Physikalisches Institut, Juli 1931.

(Eingegangen 14. August 1931)

er-
er-
te
nd
03
61
en
re-
nd

ch
col
ng